



Ecole Doctorale du Pacifique

Université de la Nouvelle-Calédonie

Institut des Sciences Exactes et Appliquées (ISEA) (EA 7484)

Thèse de Doctorat

Présentée par :

Charlotte Carré

Soutenue le 30 octobre 2017

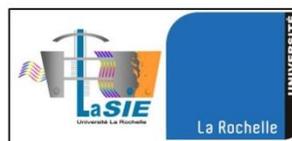
Pour l'obtention du grade de docteur de l'université de la Nouvelle-Calédonie

Discipline : Chimie

Utilisation du dépôt calcomagnésien comme outil de décontamination de l'eau de mer

Membres du Jury :

Pr. Otavio GIL - Professeur, Université Caen-Normandie	Rapporteur
Pr. Eric LICHTFOUSE - Professeur, Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement	Rapporteur
Pr. Daniel CHATEIGNER - Professeur, Université Caen-Normandie	Examineur
Dr. Marc JEANNIN - Maître de conférences, HDR, Université de La Rochelle	Directeur de thèse
Dr. Peggy GUNKEL-GRILLON - Maître de conférences, HDR, Université de la Nouvelle Calédonie	Directrice de thèse
Dr. Arnaud SERRES - Maître de conférences, Université de la Nouvelle Calédonie	Invité



Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier très sincèrement les professeurs Otavio Gil et Eric Lichtfouse d'avoir accepté de rapporter mon manuscrit de thèse. Je remercie également chaleureusement le professeur Daniel Chateigner d'avoir présidé mon jury. Je les remercie tous les trois d'avoir fait le déplacement jusqu'à Nouméa afin d'être présent pour ma soutenance.

Ce travail a été réalisé sur deux laboratoires différents. Un tiers du temps a été effectué au Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement de l'université de La Rochelle (UMR - 7356 CNRS). Le reste du temps s'est déroulé à l'Institut des Sciences Exactes et Appliquées de l'université de la Nouvelle Calédonie (EA 7484). Je remercie donc leurs directeurs, respectivement Karim Aït-Mohktar et Jorge Tredicce, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je remercie l'Agence Nationale de la Recherche pour avoir financée ma thèse durant ces 3 ans sur le projet MATEPRO EcoCorail.

Je remercie bien sûr mes encadrants de thèse : Marc Jeannin et René Sabot du LaSIE, et Peggy Gunkel-Grillon et Arnaud Serres de l'ISEA. Merci à Marc et René d'être à mes côtés depuis mon stage de master 1 ! Merci à Arnaud et Peggy de m'avoir donné l'opportunité de venir en Nouvelle Calédonie. Merci à tous les quatre pour toutes les discussions (plus ou moins) scientifiques que l'on a pu avoir. Vos différents domaines de compétence scientifique se sont retrouvés complémentaires et ont fait de ma thèse un travail pluridisciplinaire où j'ai eu plaisir à m'investir.

Merci aux partenaires du projet EcoCorail (Daniel, Stéphanie, Richard, Otavio, Dang Dan, Philippe R., Bruno, Pierre-Yves, Philippe T., Thomas, Alaric, Nicolas et Philippe A.) pour leurs disponibilités. Ce fût toujours un plaisir de se retrouver lors des réunions plénières car, en plus de se retrouver autour d'une table pour parler sciences, les moments *off* restent de très bons souvenirs.

J'ai conscience de la chance que j'ai eue de travailler durant ces trois années dans un environnement convivial que ce soit à Nouméa ou à La Rochelle. Je remercie très sincèrement les membres de ces deux laboratoires avec une pensée spéciale pour NoBru et Monika, des techniciens sans qui le travail avancerait beaucoup moins rapidement.

Une thèse dans deux labos c'est aussi beaucoup beaucoup de rencontres. Ces personnes avec qui on partage un bout de chemin sont nécessaires pour prendre du recul et passer des bons moments (et il y en a eu !). Merci à Aurélie, Camille, Erwens, Jannaï, Jasmine, Jordan, Julien, Nico, Niken, Zhi, Alaric, Alex, Bachir, Benjamin, Claire, Coralie, Dani, Féлана, Germain, Loïc, Max, Rémy, Rhym et j'en oublie sûrement beaucoup ...

Remerciements

Je me sens un peu obligée de faire une spéciale dédicace à Alaric Zanibellato. Merci pour ton aide, ta disponibilité, pour nos discussions, pour ton manuscrit qui a été ma bible, pour tes blagues, ta bonne humeur et pour ton amitié. Bosser à tes côtés fût un grand plaisir et j'espère que l'on va continuer ! Par contre, je ne te remercie pas pour tes shooters, ta discussion interminable avec les nuages et les parties de belote-cognac qui donnent mal à la tête ...

Bien sûr, j'ai une pensée très forte pour ma famille et mes amis qui m'ont toujours soutenu dans cette aventure. Même si c'était parfois dur d'être séparé par 20 000 kms, ils ont toujours été là pour moi. Merci à ceux qui se sont déplacé pour le grand jour et merci à ceux qui m'ont envoyé des ondes positives de l'autre bout du monde.

Enfin, je remercie mon chéri d'amoUuUuUur ! Qui m'a réconfortée durant les moments les plus difficiles avec ses blagues *(pas toujours)* très drôles. Merci pour ta patience durant la phase critique de la rédaction !! Et merci pour tes jingles d'encouragement.

Merci à tous.

5 pourcent !!!

Table des matières

Introduction.....-1-

Chapitre I : Etude bibliographique.....-6-

PARTIE I : LE DEPOT CALCOMAGNESIEN

1. LE DEPOT CALCOMAGNESIEN..... - 9 -

1.1. LA PROTECTION CATHODIQUE - 9 -

1.2. PRINCIPE DE FORMATION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN - 9 -

1.3. COMPOSITION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN - 10 -

 1.3.1. *Le carbonate de calcium et ses variétés allotropiques*..... - 10 -

 1.3.2. *L'hydroxyde de magnésium* - 12 -

2. VARIABILITE DE LA COMPOSITION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN. - 13 -

2.1. INFLUENCE DES PARAMETRES ELECTROCHIMIQUES - 13 -

 2.1.1. *Le potentiel imposé*..... - 14 -

 2.1.2. *Le courant imposé* - 15 -

2.2. INFLUENCE DES PARAMETRES METALLURGIQUES - 16 -

 2.2.1. *La nature de l'électrode* - 16 -

 2.2.2. *L'état de surface de l'électrode* - 18 -

2.3. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE L'EAU DE MER - 18 -

 2.3.1. *Les ions magnésiums*..... - 18 -

 2.3.2. *Les ions calciums* - 19 -

 2.3.3. *L'oxygène dissous*..... - 20 -

 2.3.4. *La matière organique* - 21 -

2.4. INFLUENCE DES PARAMETRES DE LA SOLUTION ELECTROLYTIQUE - 22 -

 2.4.1. *L'agitation* - 22 -

 2.4.2. *La température* - 23 -

 2.4.3. *Le pH*..... - 25 -

2.5. INFLUENCE DU TEMPS - 25 -

**PARTIE II : UNE APPLICATION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN:
LE PIEGEAGE DES ELEMENTS METALLIQUES**

3. LES ELEMENTS METALLIQUES DANS L'EAU DE MER - 27 -

3.1. GENERALITES SUR LES ELEMENTS METALLIQUES - 27 -

 3.1.1. *Le nickel* - 28 -

 3.1.2. *Le plomb*..... - 29 -

3.2. LA POLLUTION DE L'EAU DE MER PAR LES ELEMENTS METALLIQUES..... - 30 -

 3.2.1. *Origine anthropique des éléments métalliques dans l'eau de mer* - 30 -

 3.2.2. *Distribution des métaux dans l'eau de mer*..... - 31 -

4. METHODES DE DECONTAMINATION DU MILIEU MARIN	- 34 -
4.1. LES METHODES DE DECONTAMINATION CONVENTIONNELLES DES SEDIMENTS MARINS.....	- 35 -
4.2. LES METHODES DE DECONTAMINATION CONVENTIONNELLES DE L'EAU DE MER ...	- 36 -
4.3. LES NOUVELLES TECHNOLOGIES POUR LA DECONTAMINATION DE L'EAU DE MER..	- 37 -
4.3.1. <i>La bioremédiation</i>	- 37 -
4.3.2. <i>Autres exemples</i>	- 38 -
OBJECTIFS DE LA THESE	- 40 -
REFERENCES	- 41 -

Chapitre II : Techniques expérimentales et analytiques..... -50-

1. CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	- 52 -
1.1. L'ELECTROLYTE	- 52 -
1.1.1. <i>Expériences en laboratoire</i>	- 52 -
1.1.2. <i>Expériences in situ : les laboratoires déportés</i>	- 55 -
1.2. ELECTRODES DE TRAVAIL	- 57 -
1.3. MONTAGE ELECTROCHIMIQUE	- 59 -
1.4. MESURES ELECTROCHIMIQUES	- 60 -
1.4.1. <i>Chronoampérométrie</i>	- 61 -
1.4.2. <i>Chronopotentiométrie</i>	- 61 -
2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	- 62 -
2.1. ANALYSES DE SURFACE DU DEPOT	- 62 -
2.1.1. <i>Spectrométrie de fluorescence X</i>	- 62 -
2.1.2. <i>Microscopie Electronique à Balayage (MEB)</i>	- 63 -
2.1.3. <i>Micro-spectroscopie Raman</i>	- 64 -
2.2. DIFFRACTION DES RAYONS X	- 65 -
2.2.1. <i>Généralités sur la diffraction des rayons X</i>	- 65 -
2.2.2. <i>Affinement de Rietveld – logiciel MAUD</i>	- 67 -
2.3. COMPOSITION CHIMIQUE	- 69 -
2.3.1. <i>Spectroscopie à plasma à couplage inductif</i>	- 69 -
2.3.2. <i>Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)</i>	- 71 -
REFERENCES	- 72 -

Chapitre III : Le dépôt calcomagnésien sur acier galvanisé..... -74-

1. CARACTERISATION DE L'ACIER GALVANISE	- 76 -
1.1. GENERALITES SUR LA GALVANISATION	- 76 -
1.2. ANALYSES DU REVETEMENT	- 77 -

1.2.1. Estimation de l'épaisseur de la couche	- 77 -
1.2.2. Analyse de sa composition	- 78 -
2. L'ACIER GALVANISE, UN SUBSTRAT COMPLEXE	- 79 -
2.1. ETUDE ELECTROCHIMIQUE PRELIMINAIRE	- 79 -
2.2. FORMATION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN PAR POTENTIEL IMPOSE.....	- 81 -
2.3. FORMATION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN PAR COURANT IMPOSE – COMPARAISON AVEC L'ACIER ET LE ZINC	- 83 -
2.4. FORMATION D'UN DEPOT CALCOMAGNESIEN SUR UNE ELECTRODE BI-METALLIQUE ACIER/ZINC	- 86 -
3. INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT ET DU TEMPS SUR LA COMPOSITION DU DEPOT	- 89 -
3.1. INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT SUR LA COMPOSITION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN SUR ACIER GALVANISE	- 90 -
3.2. INFLUENCE DU TEMPS ET COMPARAISON AVEC L'ACIER	- 92 -
4. INFLUENCE DU MILIEU ENVIRONNANT SUR L'ASPECT ET LA COMPOSITION DU DEPOT	- 93 -
5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU MILIEU	- 95 -
5.1. COURBES DE POLARISATION	- 96 -
5.2. FORMATION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN PAR COURANT IMPOSE.....	- 96 -
5.2.1. Suivis potentiométriques	- 96 -
5.2.2. Analyse surfacique des dépôts calcomagnésiens obtenus.....	- 97 -
5.2.3. Analyse globale par DRX des dépôts	- 100 -
5.2.4. Discussion sur l'effet de la température	- 101 -
6. SYNTHESE.....	- 102 -
REFERENCES	- 103 -

Chapitre IV : Le piégeage du nickel au sein d'un dépôt calcomagnésien..... -106-

1. FORMATION D'UN DEPOT CALCOMAGNESIEN DANS UNE EAU DE MER DOPEE EN NICKEL EN 7 JOURS	- 108 -
1.1. SUIVIS CHRONOPOTENTIOMETRIQUES	- 108 -
1.2. CARACTERISATIONS DES DEPOTS OBTENUS EN PRESENCE DE NICKEL	- 111 -
1.2.1. Analyse de surface par μ -spectroscopie Raman	- 111 -
1.2.2. Analyse de coupe transverse par MEB/EDS.....	- 112 -
1.2.3. Analyse de l'ensemble du dépôt par diffraction des rayons X.....	- 114 -
1.3. ESTIMATION DU RENDEMENT D'INCORPORATION DU NICKEL	- 116 -
2. INFLUENCE DU TEMPS SUR L'INCORPORATION DU NICKEL	- 119 -

2.1.	SUVIS CHRONOPOTENTIOMETRIQUES	- 119 -
2.2.	CARACTERISATION PAR DRX DES DEPOTS CALCOMAGNESIENS	- 121 -
3.	DISCUSSIONS ET SYNTHESE.....	- 121 -
	REFERENCES	- 124 -

Chapitre V : Le piégeage du plomb au sein d'un dépôt calcomagnésien.....-126-

1.	FORMATION D'UN DEPOT CALCOMAGNESIEN DANS UNE EAU DE MER DOPEE EN PLOMB EN 7 JOURS	- 128 -
1.1.	SUVIS CHRONOPOTENTIOMETRIQUES	- 128 -
1.2.	CARACTERISATIONS DES DEPOTS OBTENUS EN PRESENCE DE PLOMB.....	- 131 -
1.2.1.	<i>Analyses locales</i>	<i>- 131 -</i>
1.2.2.	<i>Analyses de l'ensemble du dépôt par diffraction des rayons X.....</i>	<i>- 132 -</i>
1.3.	ESTIMATION DU RENDEMENT D'INCORPORATION DU PLOMB	- 135 -
2.	INFLUENCE DU TEMPS SUR L'INCORPORATION DU PLOMB	- 138 -
2.1.	SUVIS CHRONOPOTENTIOMETRIQUES	- 138 -
2.2.	CARACTERISATIONS DES DEPOTS.....	- 139 -
3.	DISCUSSIONS / SYNTHESE.....	- 140 -
	RÉFÉRENCES	- 142 -

Chapitre VI : Utilisation du dépôt calcomagnésien comme outil de remédiation de l'eau de mer -144-

1.	PRECIPITATION SIMULTANEE DU PLOMB ET DU NICKEL AU SEIN DU DEPOT	- 146 -
1.1.	SUVIS CHRONOPOTENTIOMETRIQUES	- 147 -
1.2.	CARACTERISATIONS DES DEPOTS OBTENUS EN PRESENCE DE PLOMB ET NICKEL..	- 148 -
1.1.1.	<i>Analyses de l'ensemble du dépôt par diffraction des rayons X.....</i>	<i>- 148 -</i>
1.1.2.	<i>Estimation du rendement d'incorporation simultanée du nickel et du plomb -</i>	<i>149-</i>
1.2.	DISCUSSIONS / SYNTHESE.....	- 151 -
2.	REDISSOLUTION DU NICKEL INCORPORE APRES ARRET DE LA POLARISATION	- 152 -
2.1.	COURBES CHRONOPOTENTIOMETRIQUES	- 152 -
2.2.	CARACTERISATIONS DES DEPOTS.....	- 153 -
2.2.1.	<i>Analyses de l'ensemble du dépôt par diffraction des rayons X.....</i>	<i>- 153 -</i>
2.2.2.	<i>Quantification du nickel restant dans le dépôt.....</i>	<i>- 154 -</i>
2.3.	DISCUSSIONS / SYNTHESE	- 156 -

3. EXPERIENCES <i>IN-SITU</i> – PIEGEAGE DE CONTAMINANTS EN ZONE INDUSTRIELLE.....	- 157 -
3.1. CARACTERISATIONS DES GRILLES D’ACIER GALVANISE UTILISEES <i>IN SITU</i>	- 158 -
3.2. CARACTERISATIONS DES DEPOTS.....	- 158 -
3.2.1. <i>Analyse de l’ensemble du dépôt par diffraction des rayons X</i>	- 160 -
3.2.2. <i>Quantification des contaminants incorporés in situ</i>	- 161 -
3.3. DISCUSSIONS/SYNTHESE	- 165 -
REFERENCES	- 168 -
Conclusion et perspectives.....	-170-
Annexe.....	-176-

Introduction

Ces dernières années, on assiste à une augmentation considérable de l'érosion des côtes océaniques, conséquence de la montée progressive des océans et des phénomènes climatiques violents. Les côtes françaises sont particulièrement touchées, avec un recul des dunes et des plages de sable ainsi qu'une érosion des falaises. Les différentes techniques existantes pour réduire l'érosion et ses conséquences sont relativement onéreuses et peu respectueuses de l'environnement. Des solutions pérennes doivent être mises en place pour limiter le recul des dunes et des plages, ou encore la dégradation des falaises, pour assurer la sécurité des résidents. C'est dans ce contexte qu'a émergé le projet "EcoCorail" coordonné par Marc Jeannin du laboratoire LaSIE de l'Université de La Rochelle et financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Ce projet d'une durée de 5 ans a débuté en janvier 2014 et regroupe 4 laboratoires universitaires – le Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE UMR CNRS 7356) de l'Université de La Rochelle, le laboratoire Aliments Bioprocédés Toxicologie Environnements (ABTE EA 4651) de l'Université de Caen, le laboratoire CRISTallographie et Sciences des MATériaux (CRISMAT UMR CNRS 6508) du CNRS de Caen et l'Institut de Sciences Exactes et Appliquées (ISEA EA 7484) de l'Université de la Nouvelle-Calédonie – et une entreprise Géocorail SAS. Cette dernière développe un nouveau procédé appelé Géocorail®, qui permet de réduire l'érosion des côtes océaniques. Le principe est la formation d'un agglomérat minéral calcomagnésien par application d'un courant électrique à travers une structure métallique immergée ou semi-immersée dans l'eau de mer. Ce matériau, composé d'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$) et de carbonate de calcium ($CaCO_3$) et se formant à partir des éléments naturellement présents dans l'eau de mer, permettrait de maintenir le sable des plages en place ou d'améliorer la résistance aux glissements et les dislocations des enrochements servant de brise-houles (figure 1) (Benaïssa *et al.*, 2015 ; Scharr et Facon, 2006). Différentes utilisations *in situ* de ce procédé ont démontré ses potentialités et ont donc conduit à un brevet (Vedrenne et Scharr, 2005). En revanche, ses conditions d'application restent encore empiriques. Le projet "EcoCorail" a donc pour objectif de comprendre tous les mécanismes de ce procédé, aussi bien fondamentaux (germination, croissance) qu'appliqués (porosités, tenue mécanique), avant de le développer à grande échelle.



Figure 1 : (a) formation du géocorail® au cours du temps en présence de sédiments ; (b) mise en place de tapis anti-affouillement sous une digue à Yves (17) par Géocorail SAS

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce projet avec un double objectif. Le premier consiste à évaluer et comprendre la formation du dépôt calcomagnésien sur un substrat métallique en acier galvanisé, très peu étudié dans la littérature. Pourtant, il a le mérite d'être peu coûteux et facilement disponible ce qui est un avantage pour l'utilisation à grande échelle. Pouvant être stocké pendant de longues périodes sans subir de fortes transformations, il est un bon candidat pour son utilisation dans des zones qui peuvent subir des difficultés d'approvisionnement. Le second objectif concerne une autre application liée à la formation de ce dépôt calcomagnésien avec une vision plus écologique de son utilisation. En effet, au cours du processus de formation et de croissance du dépôt en milieu naturel, d'autres éléments métalliques présents dans l'eau de mer autres que le calcium et le magnésium devraient également pouvoir précipiter et être incorporés dans la structure minérale. Si ces éléments présentent une toxicité pour l'environnement, cette technique deviendrait alors un outil de remédiation pour piéger les éléments métalliques et décontaminer certaines zones marines fortement polluées.

Les mécanismes de formation du dépôt calcomagnésien par électrochimie ont fait l'objet de nombreuses études depuis les années 1950. Apparaissant lorsqu'une structure métallique immergée dans l'eau de mer est protégée de la corrosion marine par protection cathodique par courant ou potentiel imposé, il suscite l'intérêt de nombreux chercheurs. C'est donc à partir des connaissances acquises au cours de ces dernières années sur la croissance et les différents paramètres influençant la formation du dépôt calcomagnésien qu'a pu démarrer cette thèse. Cependant, bien que la littérature ait toujours considéré ce dépôt comme une conséquence de la protection cathodique, nous en avons tiré profit en forçant sa formation en volume. L'objectif était d'évaluer si cette technique électrochimique peut être utilisée comme un outil de remédiation des éléments métalliques contaminants dits "éléments traces".

En effet, bien que les éléments traces soient naturellement présents dans l'environnement, leur présence en forte concentrations peut affecter significativement les écosystèmes marins et la santé humaine. Il est donc important de limiter leur présence. Des directives européennes sont mises en place afin de contrôler les pollutions en définissant des concentrations seuils. Quatre métaux font partie de la liste des substances prioritaires accompagnant cette directive : le cadmium, le plomb, le mercure et le nickel sont contrôlés et ne doivent pas dépasser des concentrations seuils de, respectivement, 0,2, 1,3, 0,0, 8,6 µg/L pour assurer la protection des écosystèmes et de la santé (Parlement européen et Conseil de l'union européenne, 2013). Pour cela, les techniques de remédiation conventionnelles se consacrent essentiellement aux sédiments marins puisque c'est là où se concentrent la majorité des contaminants. Cela consiste la plupart du temps à draguer les sédiments pour les isoler soit en les enlevant, soit en les confinant grâce à une capsule *in situ* ou encore en les déchargeant en haute mer (Committee on Contaminated Marine Sediments, 1997). Bien sûr, de nouvelles technologies sont également développées, on peut citer par exemple des procédés chimiques et biotechnologiques (Akcil *et al.*, 2015) ou encore l'utilisation de matériau aérogel possédant une forte capacité d'ab- et/ou adsorption envers un composé cible (Maleki, 2016). Egalement, les technologies basées sur des comportements naturels, appelées bioremédiation, se distinguent fortement avec l'utilisation de microorganismes (Marques, 2016), de microalgues (Suresh Kumar *et al.*, 2015) ou encore d'étoile de mer (Hong *et al.*, 2011). Dans cette thèse,

on propose donc un procédé innovant et peu coûteux de décontamination de l'eau de mer. De même que le magnésium et le calcium présents sous forme ionique dans l'eau de mer précipitent pour former un dépôt calcomagnésien, les éléments traces dissous dans l'eau de mer pourraient eux aussi être piégés au sein du dépôt.

La Nouvelle-Calédonie, où s'est déroulée principalement cette thèse, est un archipel français situé dans le sud-ouest de l'Océan Pacifique. Les deux tiers de sa superficie sont composés de roches ultramafiques enrichies en éléments métalliques (Fe, Ni, Co, Cr, Mn, etc.). Une trentaine de sites d'extraction exploitent les richesses du sous-sol via des mines à ciel ouvert. La Nouvelle-Calédonie renferme près de 20% des ressources mondiales en minerais de nickel (DIMENC, 2011). Ainsi, sur le territoire, trois usines métallurgiques traitent les minerais pour en extraire le nickel (figure 2(a)). Ces activités industrielles, l'érosion des sols (qu'elle soit naturelle ou non) ou les poussières de ces activités peuvent entraîner la présence des métaux traces dans l'eau de mer. La figure 2(b) montre des particules de sol riche en métaux lourds provenant des rivières et se déversant dans l'eau de mer des lagons de Nouvelle-Calédonie. C'est pour cette raison que nous avons spécifiquement étudié et caractérisé les possibilités de piégeage du nickel au sein d'un dépôt calcomagnésien.

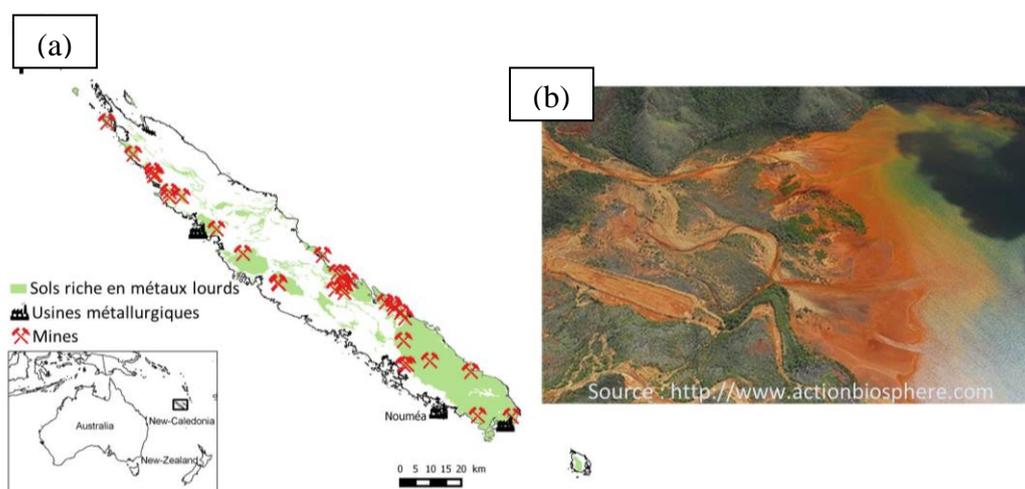


Figure 2 : (a) carte de la Nouvelle Calédonie représentant les mines et les usines du territoire (b) déversement des particules riches en métaux lourds dans le lagon calédonien

Nous avons également porté notre attention sur le plomb, un autre élément trace extrêmement toxique. Déjà sous l'empire romain (27 av. J.-C. et 476 ap. J.-C.), le plomb était couramment utilisé dans la confection des pièces de monnaie ou encore des canalisations. Au XIXe siècle, il connaît un nouvel essor grâce à la révolution industrielle où il était utilisé dans l'imprimerie et les peintures, puis plus tard, comme antidétonant dans l'essence utilisé comme carburants automobiles (Miquel, 2001). Le plomb est cependant toxique pour l'homme, il n'existe pas de seuil sous lequel l'exposition au plomb serait sans danger mais à mesure que l'exposition au plomb augmente, la diversité et la gravité des symptômes augmentent également. Depuis les années 90, une diminution importante d'intoxication au plomb est observée. La réhabilitation de l'habitat ancien, la suppression des carburants plombés, le traitement des eaux de distribution publique et la diminution des concentrations en plomb des aliments ont contribué à cette évolution (Glorennec, 2015). Il reste néanmoins des restes du

passé dû à cette intense utilisation, il est donc important de limiter sa présence dans les eaux. Le plomb est donc le deuxième élément étudié dans la possibilité de piéger des contaminants au sein du dépôt calcomagnésien.

La première partie de ce manuscrit est un état de l'art sur le dépôt calcomagnésien et les différents paramètres influençant sa formation. Nous présentons également un résumé des effets des éléments traces sur l'environnement marin et la santé humaine et plus particulièrement les effets du nickel et du plomb, les deux éléments étudiés durant ce travail de thèse. Enfin, une synthèse des méthodes actuellement utilisées ou encore à l'étude pour décontaminer l'eau de mer terminera cette partie.

Ensuite, les techniques expérimentales et d'analyses seront présentées dans une deuxième partie. Les techniques électrochimiques (la voltamétrie, la chronopotentiométrie ou – ampérométrie) ont permis le suivi *in situ* de l'évolution du dépôt. Les méthodes d'analyse locale comme la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et la microspectroscopie Raman ont été utilisées pour identifier et localiser la distribution spatiale des phases cristallines formées. La Diffraction des Rayons X (DRX), couplée à de l'affinement de Rietveld effectué à l'aide du logiciel MAUD, a permis de quantifier les phases majoritaires, $Mg(OH)_2$ et $CaCO_3$. Enfin, des analyses chimiques ont été effectuées sur les dépôts afin de mesurer les concentrations en éléments par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) ou par spectrométrie à plasma à couplage inductif optique (ICP-OES) ou spectrométrie de masse (ICP-MS).

La formation du dépôt calcomagnésien sur acier galvanisé fait l'objet du chapitre III. Nous avons caractérisé les propriétés électrochimiques de ce matériau bi-métallique (acier recouvert d'un revêtement de zinc). Également, plusieurs paramètres ont été étudiés comme l'influence sur la formation du dépôt calcomagnésien du potentiel et du courant imposé, le temps de polarisation ou encore la température.

Afin d'évaluer la capacité de la méthode électrochimique à incorporer les contaminants métalliques présents sous forme ionique au sein d'un dépôt calcomagnésien, les quatrième et cinquième parties consistent à étudier les effets que provoquent le nickel et le plomb sur la croissance du dépôt. Ainsi, après avoir testé différentes densités de courant imposées pendant des durées différentes, les dépôts ont été analysés afin d'observer si ces éléments ont précipité au sein du dépôt, sous quelle forme et en quelle proportion.

Enfin, le sixième et dernier chapitre sera consacré à la potentialité de l'utilisation du dépôt calcomagnésien comme outil de remédiation des contaminants métalliques. Nous évaluerons si, une fois les contaminants précipités dans le dépôt, ils se redissolvent avec et sans polarisation et si oui, en quelle quantité. Après avoir étudié le nickel et le plomb séparément dans les chapitres précédents, ils seront ici étudiés simultanément lors de la croissance d'un dépôt à différentes densités de courant. Cette partie se conclut par quelques expériences menées au laboratoire déporté dans le quartier de Numbo (Nouméa, Nouvelle-Calédonie), situé dans une zone industrielle en conditions réelles. Ces études ont permis d'estimer la potentialité de la méthode dans l'environnement naturel.

Références

Akcil, A., Erust, C., Ozdemiroglu, S., et al. (2015). A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: Metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. *Journal of Cleaner Production*, 86, 24-26.

Benaissa, B., Verjat, N., Jeannin, M., et al. (2015). Géocorail® pour la protection contre l'érosion et l'affouillement aux pieds des ouvrages maritimes. Dans *Coastal and maritime Mediterranean Conference*.

Committee on Contaminated Marine Sediments. (1997). *Contaminated Sediments in Ports and Waterways. Strategies* (National R). Washington, D.C. : National academy press.

DIMENC. (2011). *Les Ressources en Nickel et Cobalt. Direction de l'Industrie, des Mines et de l'Energie en Nouvelle Calédonie*. Récupéré le 30 août 2017 de <https://dimenc.gouv.nc/geologie/les-ressources-minerales#sommaire-0>

Glorennec, P. (2015). *Le saturnisme ou intoxication au plomb. Inserm*. Récupéré le 19 avril 2017 de <http://www.inserm.fr/thematiques/sante-publique/dossiers-d-information/le-saturnisme-ou-intoxication-au-plomb>

Hong, K.-S., Lee, H. M., Bae, J. S., et al. (2011). Removal of Heavy Metal Ions by using Calcium Carbonate Extracted from Starfish Treated by Protease and Amylase. *Journal of Analytical Science and Technology*, 2(2), 75-82.

Maleki, H. (2016). Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, 300, 98-118.

Marques, C. R. (2016). Bio-rescue of marine environments: On the track of microbially-based metal/metalloid remediation. *Science of The Total Environment*, 565, 165-180.

Miquel, G. (2001). *Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*.

Parlement européen et Conseil de l'union européenne. (2013). Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil du 12 août 2013. *Journal officiel de l'Union européenne*, (226/1).

Scharr, P.-J. et Facon, G. (2006). Le Géocorail ® : Un procédé pour la protection des plages et la stabilisation du trait de côte. *IXèmes Journées, Brest*, 317-334.

Suresh Kumar, K., Dahms, H. U., Won, E. J., et al. (2015). Microalgae - A promising tool for heavy metal remediation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 113, 329-352.

Vedrenne, B. et Scharr, P. (2005). Procédé pour la formation de ciment ou béton par électrolyse.

Chapitre I :

Etude bibliographique

PARTIE I : LE DEPOT CALCOMAGNESIEN

1. LE DEPOT CALCOMAGNESIEN.....	- 9 -
1.1. LA PROTECTION CATHODIQUE	- 9 -
1.2. PRINCIPE DE FORMATION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN	- 9 -
1.3. COMPOSITION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN	- 10 -
1.3.1. <i>Le carbonate de calcium et ses variétés allotropiques</i>	- 11 -
1.3.2. <i>L'hydroxyde de magnésium</i>	- 13 -
2. VARIABILITE DE LA COMPOSITION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN. -	13 -
2.1. INFLUENCE DES PARAMETRES ELECTROCHIMIQUES	- 14 -
2.1.1. <i>Le potentiel imposé</i>	- 14 -
2.1.2. <i>Le courant imposé</i>	- 15 -
2.2. INFLUENCE DES PARAMETRES METALLURGIQUES	- 16 -
2.2.1. <i>La nature de l'électrode</i>	- 16 -
2.2.2. <i>L'état de surface de l'électrode</i>	- 18 -
2.3. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE L'EAU DE MER	- 18 -
2.3.1. <i>Les ions magnésiums</i>	- 18 -
2.3.2. <i>Les ions calciums</i>	- 20 -
2.3.3. <i>L'oxygène dissous</i>	- 20 -
2.3.4. <i>La matière organique</i>	- 21 -
2.4. INFLUENCE DES PARAMETRES DE LA SOLUTION ELECTROLYTIQUE	- 22 -
2.4.1. <i>L'agitation</i>	- 22 -
2.4.2. <i>La température</i>	- 23 -
2.4.3. <i>Le pH</i>	- 25 -
2.5. INFLUENCE DU TEMPS.....	- 25 -

**PARTIE II : UNE APPLICATION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN:
LE PIEGEAGE DES ELEMENTS METALLIQUES**

3. LES ELEMENTS METALLIQUES DANS L'EAU DE MER	- 27 -
3.1. GENERALITES SUR LES ELEMENTS METALLIQUES	- 27 -
3.1.1. <i>Le nickel</i>	- 28 -
3.1.2. <i>Le plomb</i>	- 29 -
3.2. LA POLLUTION DE L'EAU DE MER PAR LES ELEMENTS METALLIQUES.....	- 31 -
3.2.1. <i>Origine anthropique des éléments métalliques dans l'eau de mer</i>	- 31 -
3.2.2. <i>Distribution des métaux dans l'eau de mer</i>	- 32 -
4. METHODES DE DECONTAMINATION DU MILIEU MARIN	- 35 -
4.1. LES METHODES DE DECONTAMINATION CONVENTIONNELLES DES SEDIMENTS MARINS.....	- 35 -
4.2. LES METHODES DE DECONTAMINATION CONVENTIONNELLES DE L'EAU DE MER ...	- 36 -
4.3. LES NOUVELLES TECHNOLOGIES POUR LA DECONTAMINATION DE L'EAU DE MER..	- 37 -
4.3.1. <i>La bioremédiation</i>	- 37 -
4.3.2. <i>Autres exemples</i>	- 38 -
OBJECTIFS DE LA THESE	- 40 -
REFERENCES	- 41 -

L'étude bibliographique qui va suivre fait tout d'abord un point sur les notions connues sur le principe et les principaux facteurs influençant la formation du dépôt calcomagnésien. Puis, elle synthétise les moyens connus de nos jours pour la décontamination en éléments métalliques de l'eau de mer.

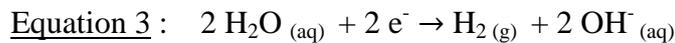
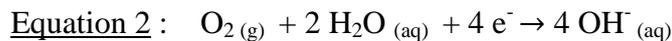
PARTIE I : Le dépôt calcomagnésien

1. Le dépôt calcomagnésien

Le dépôt calcomagnésien est un matériau très connu des électrochimistes et en particulier des corrosionnistes puisqu'il est une conséquence de la protection cathodique, méthode pour lutter contre la corrosion des structures métalliques en milieu marin.

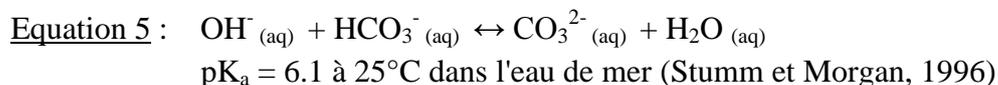
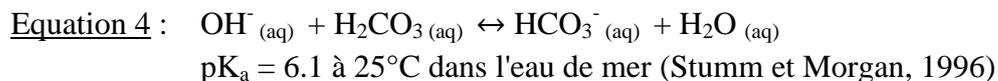
1.1. La protection cathodique

La protection cathodique est une méthode électrochimique de protection des métaux contre la corrosion marine. Elle consiste à abaisser le potentiel du métal à protéger de son domaine de corrosion vers son domaine d'immunité pour qu'il se retrouve dans des conditions où sa vitesse de corrosion est négligeable. Pour que cette technique soit utilisable, il faut que le métal à protéger soit immergé dans une solution conductrice. Pour protéger cathodiquement le métal, il existe deux solutions : soit par potentiel imposé à l'aide d'un générateur ou d'une anode sacrificielle, soit par courant imposé. La mise en œuvre de l'une ou l'autre solution, en plus de limiter fortement la dissolution naturelle du métal (équation 1), a pour conséquences la réaction de réduction de l'oxygène dissous dans l'eau (équation 2) et pour des potentiels plus cathodiques (ou des courants cathodiques plus fort) la réaction de réduction de l'eau (équation 3) à la surface de la structure métallique (Figure I-1).

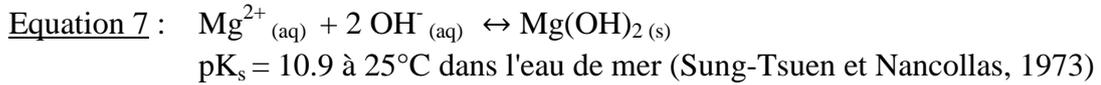
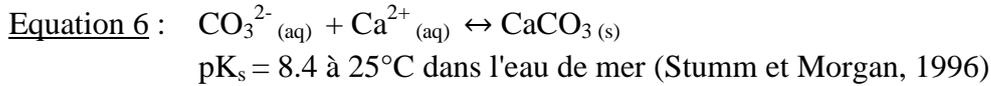


1.2. Principe de formation du dépôt calcomagnésien

Ainsi, les réactions de réduction de l'oxygène dissous et de l'eau (équations 2 et 3 respectivement) vont libérer des ions hydroxydes ce qui entraîne une augmentation du pH à l'interface entre le métal et l'eau. Ce changement de pH va modifier l'équilibre calco-carbonique entre les ions hydrogénocarbonates et carbonates de l'eau de mer (équations 4 et 5).



Il en résulte une augmentation de la concentration en ions CO_3^{2-} qui vont alors précipiter avec les ions calcium pour donner du carbonate de calcium (équation 6). Parallèlement, lorsque le pH interfacial atteint des valeurs supérieures à 9.3, la précipitation de l'hydroxyde de magnésium peut avoir lieu selon l'équation 7.



L'augmentation du pH interfacial va induire la co-précipitation du carbonate de calcium et de l'hydroxyde de magnésium formant ainsi sur la surface de la cathode le dépôt calcomagnésien (Figure I-1). Suivant la valeur du pH, le dépôt sera composé majoritairement d'hydroxyde de magnésium ou de carbonate de calcium.

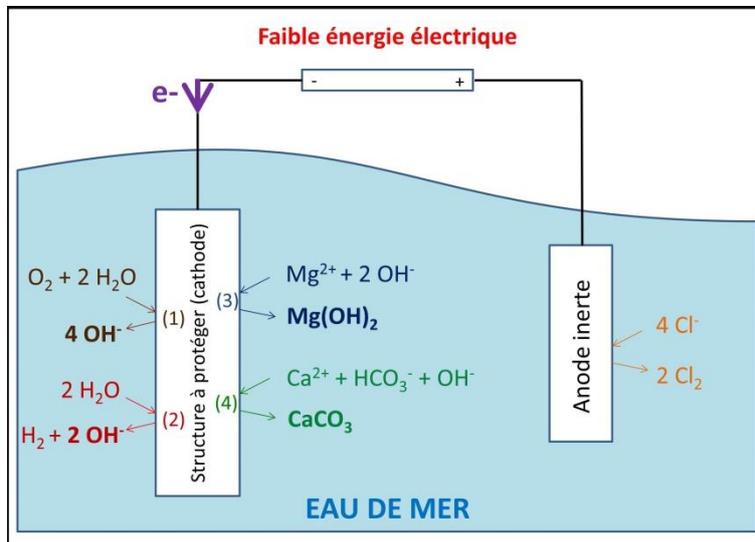


Figure I-1 : schéma du principe de formation du dépôt calcomagnésien

Par ailleurs, la réaction d'oxydation qui a lieu sur l'électrode inerte jouant le rôle d'anode est l'oxydation des ions Cl^- présents dans l'eau de mer en dichlore Cl_2 (équation 8).



1.3. Composition du dépôt calcomagnésien

Le dépôt calcomagnésien est constitué de carbonate de calcium et d'hydroxyde de magnésium. Le carbonate de calcium peut se présenter sous différentes formes suivant les conditions environnementales (température, ions présents, ...). Ces différentes variétés allotropiques sont détaillées ci-dessous.

1.3.1. Le carbonate de calcium et ses variétés allotropiques

Le carbonate de calcium existe sous différentes formes que l'on peut séparer en deux groupes:

- Les formes anhydres (calcite, aragonite, vaterite) connues pour être peu solubles, stables et avec une structure cristalline bien connue.
- Les formes hydratées, souvent instables thermodynamiquement : le carbonate de calcium amorphe (CCA), le carbonate de calcium monohydraté ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et le carbonate de calcium hexahydraté ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Le Tableau I-1 suivant présente les caractéristiques cristallographiques des différentes formes du carbonate de calcium.

	Formes anhydres			Formes hydratées		Carbonate de calcium amorphe (CCA)
	CaCO ₃			CaCO ₃ ·H ₂ O	CaCO ₃ ·6H ₂ O	
	calcite	aragonite	vaterite	mono-hydrocalcite	ikaïte	
Stabilité thermodynamique						
Réseau cristallin	Rhomboédrique	Orthorhombique	Hexagonale	Hexagonale	Monoclinique	Non cristallisé
Paramètres de maille	a = 4,99 Å c = 17,66 Å <small>(Markgraf et Reeder, 1985)</small>	a = 4,96 Å b = 7,97 Å c = 5,74 Å <small>(Caspi et al., 2005)</small>	a = 4,13 Å c = 8,49 Å <small>(Grazulis et al., 2009)</small>	a = 10,55 Å c = 7,54 Å <small>(Grazulis et al., 2009)</small>	a = 8,87 Å b = 8,23 Å c = 11,02 Å <small>(Grazulis et al., 2009)</small>	
Facès (Figure I-2)	Cube déformé	Aiguille ou "chou-fleur"	"rose des sables", "fleur" ou lentille	Sphère (Ø≈100 µm)	Fine plaquette, prisme	Sphère (Ø<1 µm)

Tableau I-1 : caractéristiques cristallographiques des différentes formes du carbonate de calcium

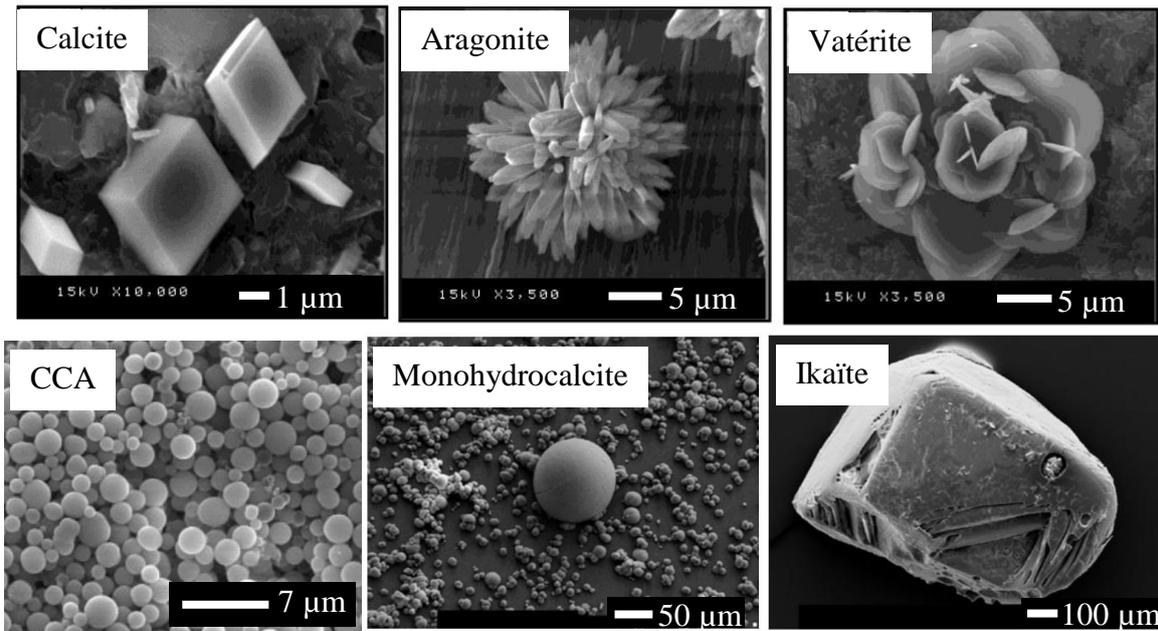


Figure I-2 : Images par microscopie électronique à balayage de la calcite, de l'aragonite, de la vatérite, du carbonate de calcium amorphe, de la monohydrocalcite et de l'ikaïte (Teghidet, 2012 ; Tlili *et al.*, 2002 ; Xu *et al.*, 2005).

Le CCA constitue un précurseur indispensable à la germination du CaCO_3 , quand son produit de solubilité est dépassé, il se transforme très rapidement en phase anhydre (Elfil et Roques, 2001).

La monohydrocalcite nécessite la présence d'ion magnésium en forte quantité pour se former (ratio $\text{Mg}:\text{Ca} > 3:1$) (Loste *et al.*, 2003). Bien que métastable, elle a été observée après 12 mois de polarisation par Rousseau *et al.* lors d'une étude sur la protection cathodique des aciers en eau de mer dans les sédiments marins (Rousseau, C. *et al.*, 2010).

Dans la nature ou en laboratoire, l'ikaïte cristallise à des températures proche de 0°C et se décompose sous une forme anhydre à des températures plus chaudes (Elfil et Roques, 2001).

Dans l'eau de mer, la présence des ions Mg^{2+} va inhiber la formation de la calcite et favoriser la formation de l'aragonite. D'après le graphique de Morse *et al.* (Figure I-3), on remarque qu'aux concentrations de l'eau de mer (ratio Mg/Ca d'environ 5,1), l'aragonite est la forme préférentielle à partir d'une température d'eau de mer de 8°C (Morse *et al.*, 2007).

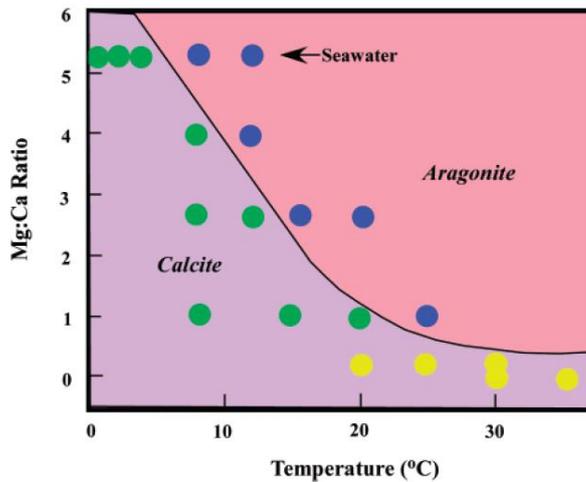


Figure I-3 : Influence du ratio Mg/Ca en fonction de la température sur la forme du carbonate de calcium. Les points bleus représentent l'aragonite, les points jaunes représentent la calcite et les verts représentent la calcite recouverte d'aragonite (Morse *et al.*, 2007)

1.3.2. L'hydroxyde de magnésium

Contrairement au carbonate de calcium, l'hydroxyde de magnésium ne cristallise que sous une seule forme, la brucite, de structure hexagonale. Les paramètres de maille sont $a = 3.15 \text{ \AA}$ et $c = 4.77 \text{ \AA}$. Elle se compose de feuillettes (Figure I-4). La brucite a un aspect gélatineux et poreux (i.e. non bloquant) (Barchiche, 2004 ; Deslouis *et al.*, 2000).

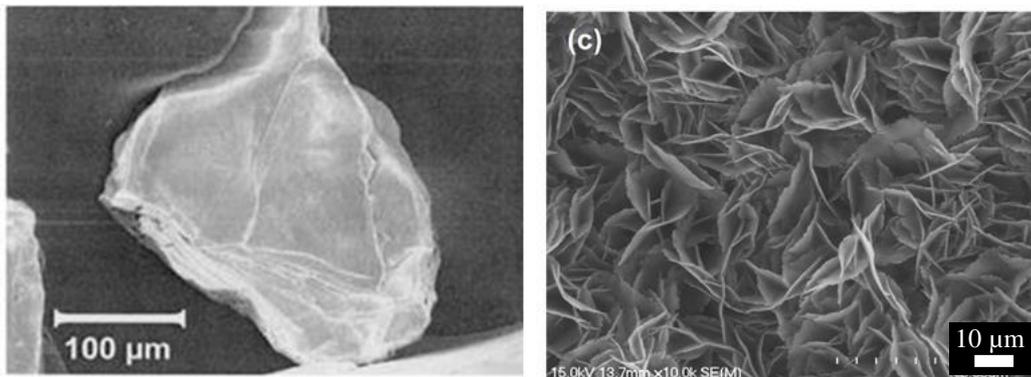


Figure I-4 : Images par microscopie électronique à balayage de la brucite à différents grossissements (Zanibellato, 2016)

2. Variabilité de la composition du dépôt calcomagnésien

La composition du dépôt calcomagnésien est fortement influencée par le pH à l'interface métal/solution. En effet, ce pH va influencer la précipitation du carbonate de calcium et de l'hydroxyde de magnésium (paragraphe 2.2). Mais la valeur de ce pH interfacial dépend quant à elle de nombreux paramètres tels les conditions électrochimiques, la nature et les propriétés de surface de l'électrode métallique, la composition de l'eau de mer ou encore l'agitation du milieu.

2.1. Influence des paramètres électrochimiques

Les paramètres électrochimiques correspondent aux conditions imposées lors de la protection cathodique, ils sont donc facilement modulable par l'opérateur. Afin de faciliter les discussions, une courbe de polarisation dans le domaine cathodique d'un acier en eau de mer est présentée en Figure I-5.

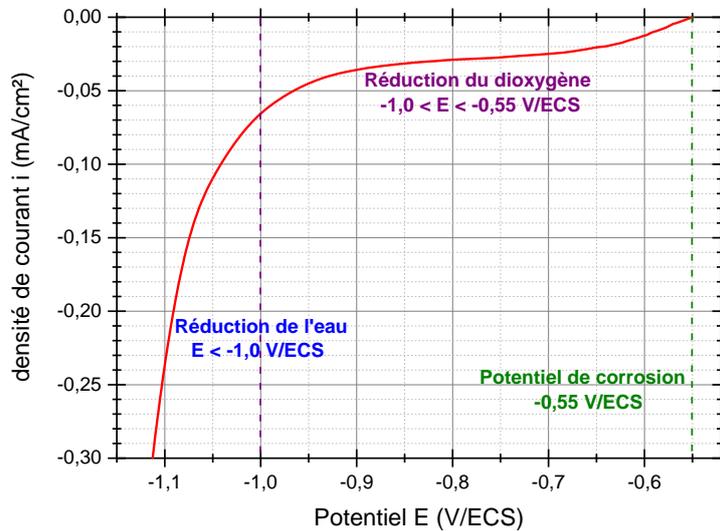


Figure I-5 : Courbe de polarisation (1 mV/s) dans le domaine cathodique sur acier en eau de mer

2.1.1. Le potentiel imposé

La valeur choisie du potentiel va influencer sur les réactions cathodiques qui se passent à la surface du métal. En effet, pour des valeurs faiblement cathodiques (par exemple des potentiels entre $-0,55$ et $-1,0$ V/ECS¹ de la Figure I-5), la réaction de réduction du dioxygène dissous va être favorisée, limitée par le transport de matière. En revanche, pour des valeurs plus cathodiques (au-delà de $-1,0$ V/ECS sur la Figure I-5), la réaction de réduction de l'eau va également avoir lieu, entraînant un dégagement de dihydrogène et une production importante d'ions OH^- à l'interface acier/eau de mer. Ainsi, suivant les réactions 4 à 7 (paragraphe 1.2), la composition du dépôt calcomagnésien en sera grandement modifiée.

Quel que soit le substrat, on observe que pour les potentiels faiblement cathodiques, le dépôt est principalement composé d'aragonite, il est dense et compact. En effet, à ces potentiels, la réduction de l'oxygène est la principale réaction conduisant à une augmentation modérée du pH interfacial. La formation de carbonate de calcium est alors favorisée suivant les réactions 5 et 6. L'acier se couvre alors d'une couche de dépôt dense et compact, le taux de recouvrement de la surface augmente. La diffusion de l'oxygène à travers le dépôt s'en trouve alors limitée et le courant résiduel diminue.

Pour des potentiels plus cathodiques, la quantité d'oxygène arrivant à l'interface n'est plus suffisante, car limitée par la diffusion, pour faire passer le courant nécessaire au maintien de cette polarisation. La réaction de réduction de l'eau (équation 2) n'étant pas limitée, elle se

¹ : potentiel ECS = Electrode au Calomel Saturé = +242 mV/ESH ; ESH (Electrode Standard à Hydrogène) étant l'électrode de référence absolue

produit et conduit à une forte augmentation du pH interfacial. La précipitation de l'hydroxyde de magnésium peut alors avoir lieu (réaction 7). Contrairement au carbonate de calcium, ce composé n'est pas bloquant (il forme un gel à la surface de l'électrode (Barchiche, 2004)) et le courant résiduel reste élevé. Par ailleurs, le dégagement de dihydrogène va engendrer des porosités dans le dépôt. Ces mécanismes peuvent être résumés dans la Figure I-6 ci-dessous (Rousseau, Christelle, 2008). Contrairement à la Figure I-5 qui indique le début de la réduction de l'eau à un potentiel de -1.0 V/ECS, Rousseau indique que celle-ci commence à -1.1 V/ECS (Figure I-6). Il faut noter que la réduction de l'eau peut varier selon la composition de l'acier utilisé, mais aussi suivant l'agitation appliquée. Ainsi, travailler en potentiel imposé permet de choisir la composition du dépôt calcomagnésien.

	E (V/ECS)			
	← -0,7	-0,9	-1,1	-1,3 →
Formation du dépôt (Wolfson, 1981) (Luo, 1991)(Barchiche, 2003)	de plus en plus rapide →			gênée par le dégagement de H ₂ →
Courant résiduel (Wolfson, 1981) (Barchiche, 2003)	faible	très faible	élevé	
Aspect du dépôt (Luo, 1991)(Gil, 2000)	dépôt incomplet	dépôt dense	dépôt compact mais craquelé	
Formes allotropiques dominantes (Philiponneau, 1982)(Gil, 2000)(Barchiche, 2003)	Vatérite Aragonite Aragonite secondaire	Aragonite	Aragonite Brucite	Brucite

	réduction du dioxygène dissous
	réduction du dioxygène dissous et de l'eau

Figure I-6 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des dépôts calcomagnésiens formés sur acier (Rousseau, Christelle, 2008)

2.1.2. Le courant imposé

La protection cathodique et, par conséquent, la formation du dépôt calcomagnésien, peut également être obtenue par courant imposé. Cela revient à forcer les réactions électrochimiques à la surface du métal. Ainsi, si le courant imposé est suffisamment faible pour que la diffusion de l'oxygène dissous soit assez rapide pour venir se réduire sur l'acier et ainsi consommer les électrons fournis par le générateur, le potentiel pris par le métal restera dans un premier temps faiblement cathodique. Cependant, la formation de carbonate de calcium vient d'une part bloquer l'électrode et limiter la diffusion de l'oxygène. Il en résulte une diminution de la surface active de l'acier qui va naturellement diminuer son potentiel dans le domaine de réduction de l'eau afin de pouvoir maintenir la circulation du courant appliqué. La conséquence est donc la formation d'hydroxyde de magnésium après un certain temps de polarisation et un dépôt calcomagnésien composé d'aragonite et de brucite. Maintenant, si le courant appliqué est plus intense que celui correspondant au courant de réduction de l'oxygène dissous (courant correspondant au plateau de réduction de l'oxygène

sur la courbe de polarisation de la Figure I-5), les réductions de l'oxygène dissous et de l'eau se produisent simultanément et un dépôt calcomagnésien se forme sur l'acier. Le courant étant maintenu, le dépôt calcomagnésien continue alors à croître en volume avec le temps. Par contre, la proportion de brucite par rapport à l'aragonite va alors être fonction du pH interfacial et donc du courant appliqué à l'électrode.

Ainsi, dès 1948 Humble montre que pour des valeurs variant de $-50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à $-430 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, le ratio Ca:Mg sur acier passe de 6:1 à 1:6 (Humble, 1948). Akamine et Kashiki confirment à l'aide de l'étude des potentiels zêta (charge électrique qu'une particule en solution acquiert grâce aux ions qui l'entourent) que le dépôt est essentiellement composé de carbonate de calcium pour une densité de courant de $-50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et est essentiellement composé d'hydroxyde de magnésium pour une densité de courant de $-700 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Akamine et Kashiki, 2002). La Figure I-7 montre en effet que la quantité maximale de carbonate de calcium dans le dépôt est obtenue pour une densité de courant de $-0.5 \text{ A}/\text{m}^2$ (i.e. $-50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Il faut noter par ailleurs qu'ils ont obtenu ces résultats dans un milieu non agité et sur des temps très courts (5 min). Le choix de la valeur de courant devra donc se faire suivant la composition du dépôt calcomagnésien souhaité.

On peut également citer ici les travaux réalisés par Hilbertz et ses successeurs sur la croissance des coraux. En effet, ils utilisent cette technique de courant imposé pour générer du biorock®, dépôt calcomagnésien sur des structures en acier de construction immergés dans les eaux chaudes du pacifique, afin de développer des substrats qui faciliteraient la croissance des coraux (Hilbertz, 1979).

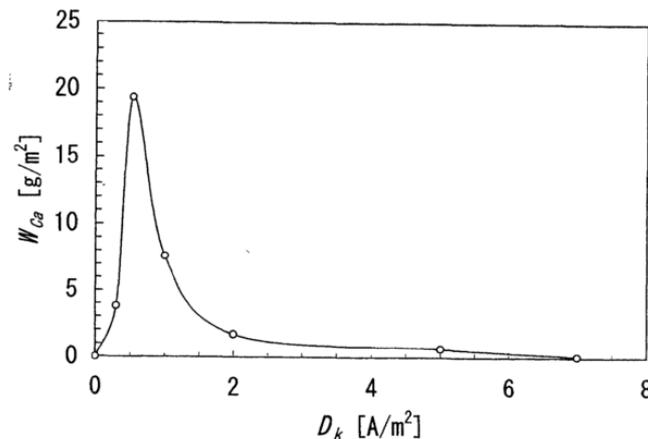


Figure I-7 : quantité de carbonate de calcium dans le dépôt calcomagnésien (W_{Ca}) en fonction de la densité de courant imposée D_k (Akamine et Kashiki, 2002)

2.2. Influence des paramètres métallurgiques

2.2.1. La nature de l'électrode

La formation du dépôt calcomagnésien a été étudiée sur de nombreuses électrodes. Bien que le dépôt se forme sur toutes les structures métalliques, la présence d'oxydes à la surface de ces dernières peut cependant modifier les conditions électrochimiques à imposer. Lors de sa thèse, Barchiche a comparé trois différentes électrodes : une en or (métal inerte), une en fer et

la dernière en acier E24, les deux dernières étant considérées comme des matériaux réactifs dans l'eau de mer (Barchiche, 2004). Pour la réduction de l'eau, il observe une surtension d'environ 200 mV lorsqu'il passe de l'acier à l'or (Figure I-8). Ce domaine de réduction de l'eau sur électrode en or débute à des potentiels plus cathodiques que sur acier ou fer. Par exemple, au potentiel -1.1 V/ECS, la réduction de l'eau a lieu sur l'électrode d'acier (forte pente), alors que l'on se situe toujours sur le palier caractéristique de la diffusion du dioxygène sur or. La brucite étant favorisée lors de la réaction de réduction de l'eau (pH interfacial plus important), cela signifie que pour un même potentiel, la présence de brucite pourra être observée sur acier mais pas sur l'or. Il a également remarqué, par des mesures de capacité haute fréquence et par chronoampérométrie, que la cinétique de déposition calcomagnésienne est plus rapide sur or que sur acier.

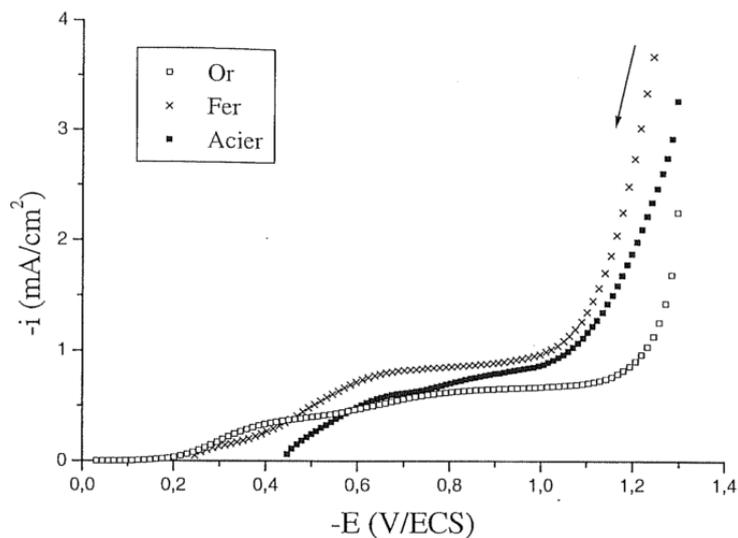


Figure I-8 : Courbes courant-tension dans une eau de mer artificielle sans Mg et sans Ca, à 600 tr/min, pour trois substrat différents (or, fer, acier E24) (Barchiche, 2004)

Salvago *et al.* ont montré que sur électrode en acier galvanisé et pour des potentiels proches du potentiel de corrosion (-1,1 V/AgAgCl²), sont observés au sein du dépôt des hydroxychlorures de zinc $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ et de l'aragonite mais pas de brucite. Mais pour des potentiels plus cathodiques, le dépôt est composé d'aragonite et de brucite. Alors que pour ce même potentiel de -1,1 V/AgAgCl, le dépôt obtenu sur aluminium est seulement composé d'oxyde d'aluminium (Salvago *et al.*, 2004).

Sur acier inoxydable, Karoui *et al.* montrent que pour des potentiels supérieurs à -1 V/AgAgCl, le dépôt est essentiellement composé d'aragonite mais pour des potentiels inférieurs à -1 V/AgAgCl, ils obtiennent un mélange brucite/aragonite (Karoui *et al.*, 2013). Sur acier, Selon Barchiche *et al.* et Zanibellato, il faut atteindre un potentiel de -1,2 V/AgAgCl pour commencer à observer de la brucite dans le dépôt (Barchiche *et al.* 2004; Zanibellato 2016).

² : Potentiel AgAgCl saturée à l'eau de mer = +250 mV/ESH

Euvrard *et al.* se sont intéressés aux effets de la nature d'électrode sur la croissance du carbonate de calcium. Dans de l'eau minérale commerciale riche en calcium et magnésium, ils ont appliqué une tension de -1 V/AgAgCl , correspondant au plateau de diffusion du dioxygène, sur des électrodes en acier inoxydable, en acier doux ou en cuivre. Grâce à des méthodes basées sur de l'analyse d'images, ils ont montré que le carbonate de calcium était toujours sous la forme calcite pour les électrodes testées. Mais il note que la nature de l'électrode joue un rôle important dans le nombre de sites actifs et dans la vitesse de nucléation (Euvrard *et al.*, 2006).

Les observations précédentes montrent donc que le choix de la nature de l'électrode doit se faire suivant les moyens mis à disposition (courant/tension applicable, durée d'expérience...) et suivant la composition recherchée du dépôt calcomagnésien.

2.2.2. L'état de surface de l'électrode

L'état de surface de la cathode peut avoir des conséquences sur la formation du dépôt calcomagnésien. La cinétique de formation des dépôts est sensiblement la même pour une polarisation à -1.0 V/ECS sur acier E24 poli au grade 80 (diamètre des grains : $200 \mu\text{m}$) ou poli au grade 4000 (diamètre des grains : $5 \mu\text{m}$) (Barchiche, 2004). Le degré de polissage semble donc avoir peu d'importance. Par contre, il a comparé par chronoampérométrie un échantillon séché et un échantillon laissé humide et il a observé que la formation du dépôt s'effectue plus difficilement sur l'électrode laissée humide. Pour lui, cette observation s'explique par la réduction des produits de corrosion du fer formés sur l'échantillon laissé humide qui consomme une partie du courant cathodique. Ainsi, compte tenu que la réduction de l'oxygène et de l'eau ne se fait pas sur les mêmes sites actifs, une électrode non polie posséderait des produits de corrosion à sa surface qui pourraient modifier la réduction d'un des éléments (H_2O ou O_2) et donc la cinétique de formation du dépôt. Cela est confirmé par les observations sur une électrode en or pour laquelle aucune différence de morphologie des dépôts suivant la rugosité du métal n'a été observée par microscopie optique (Touzain, 1996).

Il est donc clair que la cinétique de déposition ainsi que la composition du dépôt va fortement dépendre de la nature du substrat sur lequel on effectue la polarisation cathodique. Il sera alors nécessaire, pour chaque type d'échantillon, d'effectuer une courbe de polarisation afin d'en déterminer les plages de potentiel et de courant permettant de comprendre la composition du dépôt calcomagnésien.

2.3. Influence de la composition de l'eau de mer

Le dépôt calcomagnésien est formé par précipitation d'ions calcium et magnésium, leurs concentrations respectives dans l'eau de mer doivent donc avoir une influence sur la composition et la cinétique du dépôt.

2.3.1. Les ions magnésium

Sur une électrode d'acier plongée 21 jours dans une solution aérée d'eau de mer artificielle sans magnésium, le dépôt est majoritairement composé de calcite (Figure I-9(a)). Sur cette même électrode, plongée dans une solution d'eau de mer artificielle avec magnésium, le dépôt

est composé d'aragonite et la surface du métal est plus uniformément recouverte (Figure I-9(b)). Il faut noter que les électrodes n'étaient pas sous protection cathodique (Möller, 2007). Il est vraisemblable que seules les zones cathodiques de l'acier présentaient un dépôt calcomagnésien et donc que le potentiel cathodique atteint par ces zones devait être très faible. En effet, lorsqu'on immerge un acier dans l'eau de mer, celui-ci va commencer à se dissoudre, libérant des ions Fe^{2+} et donc des électrons qui vont être consommés par la réduction de l'oxygène dissous dans des zones cathodiques.

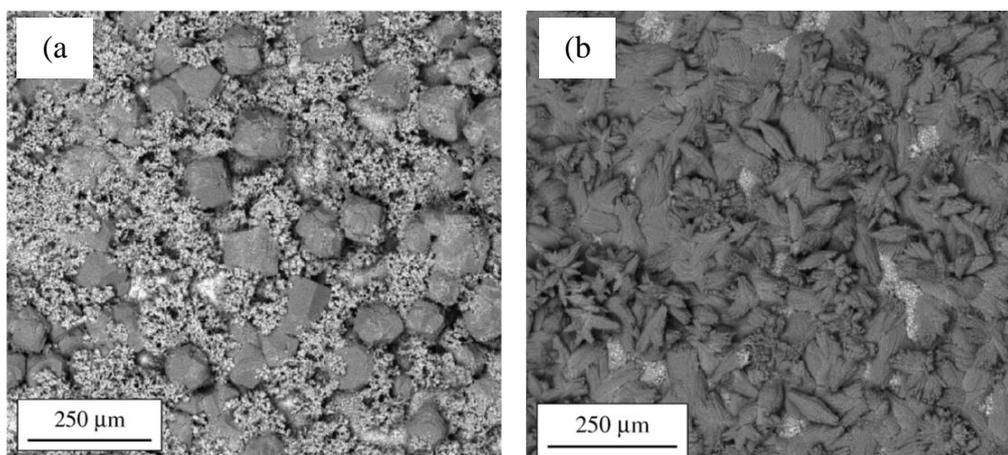


Figure I-9 : Images par microscopie électronique à balayage d'un dépôt formé sur acier après 21 jours d'immersion dans de l'eau de mer artificielle (a) sans magnésium montrant la formation de grains de calcite (forme cubique) et (b) avec magnésium montrant la formation d'aragonite (forme aiguilles) (Möller, 2007)

Devos *et al.* ont appliqué un potentiel cathodique dans une solution aqueuse contenant 160 mg/L de Ca^{2+} (i.e. 4.0×10^{-3} mol/L, soit près de trois fois moins que la concentration en eau de mer) et une concentration variable de 0 à 360 mg/L (i.e. 1.5×10^{-2} mol/L, soit près de quatre fois moins que la concentration en eau de mer) en Mg^{2+} . Ils ont montré que la surface occupée par la calcite et la vaterite diminue rapidement avec l'augmentation de la concentration en magnésium. Par contre, l'aragonite a une vitesse de nucléation plus lente mais la surface qu'elle occupe reste constante. Ceci confirme que la présence de magnésium inhibe la formation de la calcite et de la vaterite mais pas de l'aragonite (Devos *et al.*, 2009). On peut donc en déduire que même à des concentrations largement inférieures aux concentrations de l'eau de mer, le magnésium va favoriser la formation de l'aragonite au détriment des autres formes allotropiques du carbonate de calcium. D'autres études ont montré que lorsque la concentration en magnésium augmente dans l'eau de mer, cela a pour effet de diminuer la vitesse de déposition (Barchiche 2004, Touzain 1996). De même, lorsque cette concentration augmente, la composition du dépôt change. Par exemple, des observations par microscopie électronique à balayage de dépôt formé à -1.0 V/ECS sur acier avec une concentration en Mg^{2+} de $1,37.10^{-3}$ mol/L (25% de la concentration normée en eau de mer artificielle), montrent que la calcite est le composant majeur du dépôt. Mais à partir d'une concentration double en magnésium (50% de la concentration normée en eau de mer artificielle), la calcite disparaît du dépôt et c'est sous la forme aragonite du carbonate de calcium qui apparaît (Barchiche 2004).

Toutes ces expériences montrent que les ions magnésiums sont un facteur important dans la formation du dépôt calcomagnésien puisqu'ils agissent comme inhibiteur des formes allotropiques calcite et vatérite du CaCO_3 .

2.3.2. Les ions calcium

La quantité d'ions calcium dans l'eau de mer n'influence pas la composition du dépôt calcomagnésien. Peu importe la quantité de calcium, la distribution de CaCO_3 déposé sur la surface de l'électrode métallique augmente linéairement avec le temps. Le transport des ions calcium n'est donc pas un facteur limitant pour la formation du dépôt calcaire aux courants de travail pour la formation du carbonate de calcium. Par contre, la variété allotropique majoritaire dépend des concentrations initiales en calcium. En effet pour une forte concentration (200 mg/L), le dépôt est composé de calcite et pour une faible concentration (40 mg/L), le dépôt est composé de vatérite (Beunier *et al.*, 2001). Par ailleurs, Nancollas *et al.* ont défini que la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium est proportionnelle à la concentration en ions calcium selon l'équation 9 (Nancollas *et al.*, 1981).

$$\text{Equation 9 : } \frac{\partial[\text{Ca}^{2+}]}{\partial t} \propto k_2 \{([\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}])^{1/2} - K_2^{1/2}\}^2$$

Avec k_2 : la constante de vitesse apparente de croissance du CaCO_3
 K_2 : le produit de solubilité apparente du CaCO_3 permettant aux réactions de cristallisation de se diriger vers leur état d'équilibre

A forte concentration, la vitesse de nucléation est donc rapide, quasi instantanée, ce qui provoquerait la formation de la calcite alors qu'à faible concentration, la nucléation est plus progressive provoquant la formation de la vatérite.

2.3.3. L'oxygène dissous

La concentration en dioxygène dissous dans l'eau de mer dépend de la profondeur et de la température. Elle change alors considérablement selon les régions du globe (Figure I-10). C'est un paramètre important puisque le dioxygène dissous influe directement sur le pH interfacial par sa réaction de réduction (équation 2) et par conséquent sur la composition du dépôt formé. La concentration en dioxygène dissous influence la cinétique de formation de la brucite. Plus la concentration en oxygène est grande, plus le pH interfacial est basique et plus la réaction de formation de l'hydroxyde de magnésium est favorisée (Touzain, 1996). Des études ont montré l'influence de l'oxygène dissous sur la vitesse de croissance du dépôt. Elle est cinq fois supérieure pour une solution saturée en dioxygène contre une solution n'en contenant que 5% (Beunier *et al.*, 2001 ; Gabrielli *et al.*, 2002).

Il faudrait donc prendre en compte la profondeur d'immersion des expériences. Cependant, ce facteur ne devrait pas influencer les résultats de notre étude puisque nos électrodes sont immergées dans une eau peu profonde.

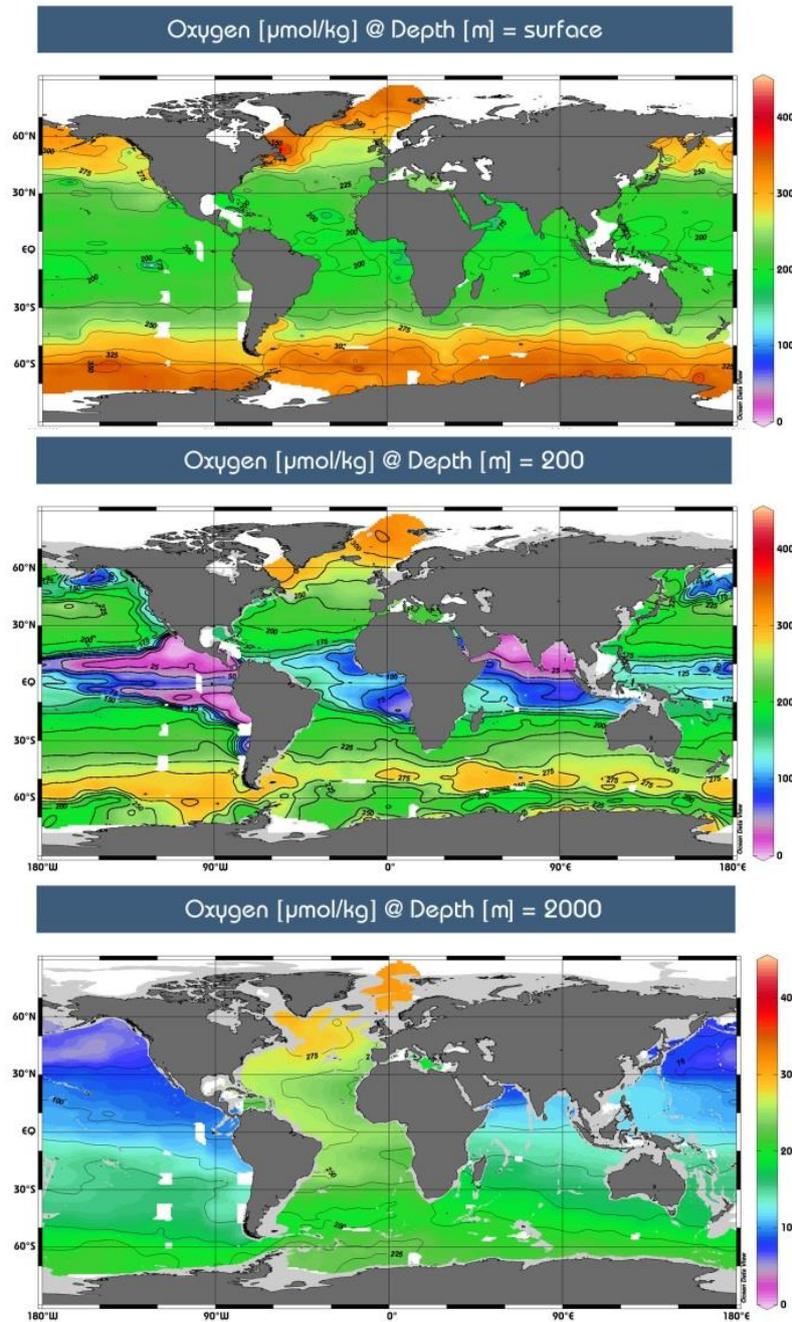


Figure I-10 : Evolution de la concentration en dioxygène dissous en $\mu\text{mol/kg}$ en surface, à 200 m de profondeur et à 2000 m de profondeur. Les zones en rouge montrent la présence de forte teneur en oxygène et en bleu les faibles teneurs (données eWOCE)

2.3.4. La matière organique

Très tôt, l'influence de la matière organique présente dans l'eau de mer sur la composition et la vitesse de croissance du dépôt a été mise en évidence. Certains composés favorisent la formation rapide de calcite (par exemple les composés citrate, pyruvate ou malate) alors que d'autres favorisent une formation plus modérée d'aragonite (comme la taurine ou la glycine) ou de vaterite (glutamate et glycogène) (Kitano et Hood, 1965). Sur acier, à -1.0 V/ECS, la composition du dépôt est alors différente suivant que l'électrolyte est de l'eau de mer naturelle donc avec de la matière organique (80% calcite, 20% magnésite MgCO_3) ou de l'eau de mer

artificielle sans matière organique (25% aragonite, 40% calcite, 30% dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ et 5% magnésite) (Edyvean *et al.*, 1992). Ces chercheurs ont également observés qu'en présence de bactéries sulfato-réductrices, la protection cathodique de l'acier est rendue difficile. En effet, ces bactéries vont diminuer le pH interfacial, le rendant plus acide. Dans un milieu riche en matières organiques, il faudra donc augmenter la demande en courant ou tension afin d'avoir un pH interfacial favorable à la déposition calcomagnésienne. Des travaux postérieurs sur acier brut ont montré que la composition du dépôt calcomagnésien est inchangée avec ou sans matière organique mais que la matière organique modifie la cinétique de formation du dépôt (Zanibellato, 2016).

A ce stade, il paraît difficile de conclure sur l'influence de la matière organique sur le dépôt calcomagnésien. Il existe de très nombreuses variétés de matières organiques dans l'eau de mer et elles ont toutes un comportement différent vis-à-vis de la formation du dépôt calcomagnésien (Morse *et al.*, 2007).

2.4. Influence des paramètres de la solution électrolytique

2.4.1. L'agitation

L'agitation du milieu va réguler le transport de matière à l'interface électrode/solution. Par exemple, l'apport en dioxygène et en calcium et magnésium dissous à la surface de l'électrode dépend de l'agitation du milieu. Ainsi, les conditions hydrodynamiques au voisinage de l'électrode vont fortement influencer la nature du dépôt et sa cinétique de formation.

Deslouis *et al.* ont étudié l'influence des vitesses de rotation d'électrodes tournantes en or sous un potentiel de -1.2 V/ECS. Dans de l'eau de mer exempte de calcium, l'hydroxyde de magnésium se forme moins facilement lorsque les conditions hydrodynamiques sont élevées (Deslouis *et al.*, 2000). Mais pour une eau de mer sans magnésium et des vitesses de rotation $< 360 \text{ rpm}^3$, la déposition du carbonate de calcium est limitée par le transport de matière. Par contre, pour des vitesses supérieures, la cinétique de déposition est seulement contrôlée par la cinétique de cristallisation du CaCO_3 (Deslouis *et al.*, 1998).

Barchiche a étudié l'effet de la vitesse de rotation à -1.0 V/ECS (dans la zone de réduction de l'oxygène) et -1.2 V/ECS (dans la zone de réduction de l'eau) pour une électrode tournante en acier E24. Il montre que la vitesse n'a pas d'influence sur les courbes de chronoampérométrie ainsi que sur la mesure de la capacité haute fréquence, paramètre représentatif de la surface active de l'électrode. Par contre, la croissance cristalline est quant à elle fortement impactée. Par exemple, à -1.0 V/ECS et 1200 rpm, les amas d'aragonite formés sont beaucoup plus petits que ceux formés à -1.0 V/ECS et à 120 rpm. Pour une polarisation de -1.2 V/ECS, le dépôt obtenu à 1200 rpm est essentiellement composé d'aragonite alors que celui obtenu à 120 rpm est composé de brucite. La forte vitesse de rotation réduit fortement la couche de diffusion et favorise ainsi l'arrivée du dioxygène dissous (réactif) ainsi que le départ des ions hydroxydes formés (produit). A faible polarisation, le pH interfacial augmente faiblement et son gradient est élevé ne permettant donc pas une croissance en volume des cristaux d'aragonite. Pour des potentiels très cathodiques, la réduction de l'eau n'est quant à elle pas

³ rpm = rotation par minute

contrôlée par le transport de matière, et seuls les ions OH⁻ (produit) sont évacués de l'interface. Le pH interfacial est alors moins élevé. Comme la brucite requiert un pH minimal de 9.3 pour se former, elle est alors défavorisée par rapport à l'aragonite à pH moins élevé donc à forte vitesse d'écoulement (Barchiche, 2004). La croissance du dépôt calcomagnésien ainsi que sa composition sont donc fortement corrélées aux conditions hydrodynamiques. Pour contrôler sa composition il est donc nécessaire de maîtriser ce paramètre.

2.4.2. La température

La composition et les propriétés de l'eau de mer sont sensibles à la température et peuvent être modifiées. Par exemple, la concentration en dioxygène dissous diminue avec l'augmentation de la température. Elle est de 3.17×10^{-9} mol/L à 5°C et diminue à 2.11×10^{-9} mol/L à 25°C. En revanche, son coefficient de diffusion dans l'eau augmente avec la température (1.61×10^{-5} cm²/s à 5°C et 2.90×10^{-5} cm²/s à 25°C) (Yan *et al.*, 1993). La teneur en dioxygène dissous étant directement responsable de la quantité d'ions hydroxyles produits et donc du pH interfacial, la composition du dépôt calcomagnésien en sera impactée. De plus, le coefficient de diffusion est lié à la cinétique de la réaction de réduction du dioxygène, plus il sera faible et plus la réaction sera lente. Le dépôt calcomagnésien sera donc affecté par ce paramètre. Lin et Dexter ont montré que la composition et les propriétés structurales du dépôt calcomagnésien changent sous l'effet de la température. La phase prédominante du carbonate de calcium à faible température est la calcite. Cependant, comme vu précédemment, la présence des ions magnésium inhibe sa formation. La quantité de dépôt formé est alors très faible. A l'inverse, pour des températures plus élevées, l'aragonite se forme préférentiellement en plus de la brucite, le dépôt est plus épais (Lin, S. et Dexter, 1988). Des études menées par Li *et al* (Li, C. *et al.*, 2014) sur un acier polarisé par courant imposé en eau de mer, ont établi que cette modification de composition se fait entre 15°C et 20°C (Figure I-11). En effet, bien que la variation du potentiel de la cathode reste sensiblement la même entre 10 et 30°C, les boucles capacitives hautes fréquences obtenues par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) augmentent. Le diamètre de ces boucles étant inversement proportionnel à la surface active de l'électrode, cela indique que le dépôt est plus protecteur lorsque la température augmente. L'analyse EDX de ces dépôts a en effet montré que le ratio Ca/Mg augmente brusquement à partir de 20°C expliquant l'augmentation du caractère protecteur du dépôt calcomagnésien avec la température.

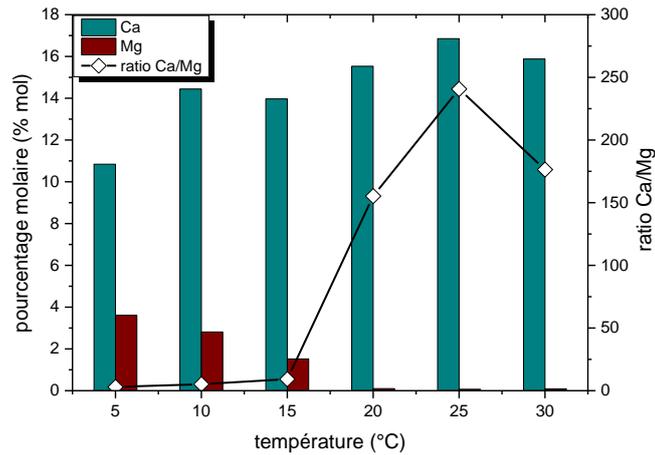


Figure I-11 : représentation graphique des résultats EDX en Ca et Mg de Li *et al.* obtenus dans l'eau de mer naturelle à 200 mA/m² après 168h sur acier carbone (Li *et al.* 2014)

En plus de l'oxygène dissous, d'autres paramètres entrent en jeu pour la formation du dépôt calcomagnésien. Ces paramètres sont eux-mêmes influencés par la température. Par exemple, les paramètres thermodynamiques des composés sont dépendants de la température. Ce et Paul ont estimé par des calculs théoriques que les pH de précipitation du Mg(OH)₂ et du CaCO₃ diminuent avec l'augmentation de la température, passant respectivement de 8.86 et 7.61 à 30°C à 8.01 à 6.66 à 60°C dans l'eau de mer (Ce et Paul, 2017). Egalement, d'après la Figure I-12, on observe que la solubilité du CO₂ est divisée par 4 entre 10°C et 60°C dans l'eau pure (Perry *et al.*, 1997). Cependant, le CO₂ est indispensable dans la formation du CaCO₃ puisqu'il va, en se dissociant, former les ions carbonates nécessaires à la précipitation du CaCO₃. On peut donc supposer que le dépôt calcomagnésien devrait être majoritairement composé de brucite lorsque la température augmente.

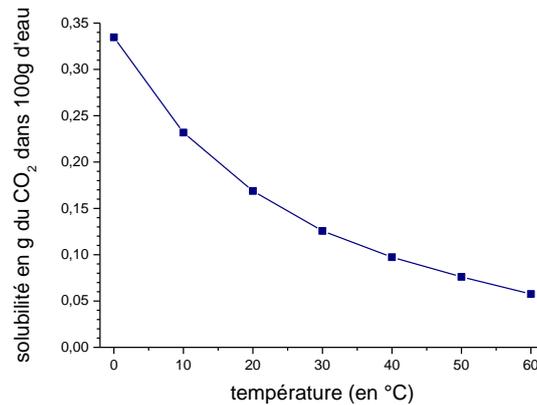


Figure I-12 : solubilité du CO₂ dans l'eau pure en fonction de la température (Perry *et al.*, 1997)

Néanmoins, Barchiche *et al.* ont montré que suivant le potentiel appliqué, l'effet de la température sur la vitesse et la composition du dépôt calcomagnésien n'a plus d'effet. A -1.0 V/ECS sur acier, la déposition est plus rapide à 30°C par rapport à 10 et 20 °C. Et dans les 3 cas, le dépôt n'est composé que d'aragonite, avec un faible taux de recouvrement pour la plus faible température. Mais à -1.2 V/ECS, la température n'a plus d'influence sur le dépôt, les courbes chronoampérométriques sont similaires pour les trois températures et le dépôt est composé d'un mélange de brucite et d'aragonite (Barchiche *et al.*, 2004).

2.4.3. Le pH

Le pH à l'interface métal/eau de mer est un des paramètres les plus influents dans la formation et la composition du dépôt calcomagnésien. Ce pH interfacial est régulé par les réactions de réductions du dioxygène dissous et de réduction de l'eau (équations 2 et 3).

Le calcul des pH de sursaturation pour lesquels les composés à base de calcium et magnésium précipitent ont été calculé à partir des coefficients d'activité des éléments présents dans l'eau de mer naturelle. Les ions calcium et carbonates précipitent sous forme de calcite pour des pH supérieurs à 7.4 et sous forme d'aragonite pour des pH supérieurs à 7.5. Dans l'eau de mer naturelle de pH moyen de 8.3, le calcium et carbonate sont alors en état de sursaturation et précipitent. Les ions magnésium et les ions hydroxyles précipitent pour former la brucite à un pH supérieur à 9.5. Ce pH élevé nécessaire pour la formation de la brucite est atteint à l'interface sous polarisation cathodique (Neville et Morizot, 2002).

Le suivi du pH interfacial est très difficile. En effet, il est nécessaire d'utiliser une micro-sonde pH qui doit être placée dans la couche de diffusion, mais en faisant cela, on modifie le flux de la solution et les lignes de champ du potentiel. Deslouis *et al.* ont donc conçu une méthode spécifique pour mesurer ce pH par un assemblage d'une grille à mailles très fines constituant l'électrode de travail en contact avec une électrode pH plane en verre. De cette manière, le pH du petit volume de liquide contenu dans les pores de la grille est directement mesuré par l'électrode pH. Le contrôle hydrodynamique est assuré par une cellule à jet immergé. Lors d'un balayage en potentiel, ils ont pu montrer que le pH interfacial pour une électrode en or immergée dans une solution de K_2SO_4 à 0.5 mol/L en présence de carbonates, ne varie pas linéairement avec celui-ci. Le pH se stabilise suivant un premier plateau à 9.3 aux environs de $E = -0.6$ V/ECS et un deuxième plateau à 9.6 aux environs de $E = -1.05$ V/ECS (Deslouis *et al.*, 1997). Ces plateaux correspondent au passage d'une cinétique à 4 électrons (réduction de O_2 : équation 2) à une cinétique à 2 électrons (réduction de H_2O : équation 3).

2.5. Influence du temps

Très peu d'études ont été faites sur l'influence du temps sur la composition du dépôt calcomagnésien. Mais plusieurs chercheurs ont tenté de décrire un mécanisme de croissance du dépôt. Sur électrode tournante en acier dans l'eau de mer artificielle et pour un potentiel de -1.0 V/ECS, un composé à base de magnésium contenant des carbonates se dépose lors des premières minutes. S'ensuit la déposition et la croissance d'un composé à base calcium sur cette couche magnésienne. Le dépôt sera donc constitué d'une couche majoritairement composée d'aragonite à l'interface dépôt/eau de mer et d'une couche riche en magnésium à l'interface électrode/dépôt calcomagnésien (Figure I-13) (Neville et Morizot, 2002).

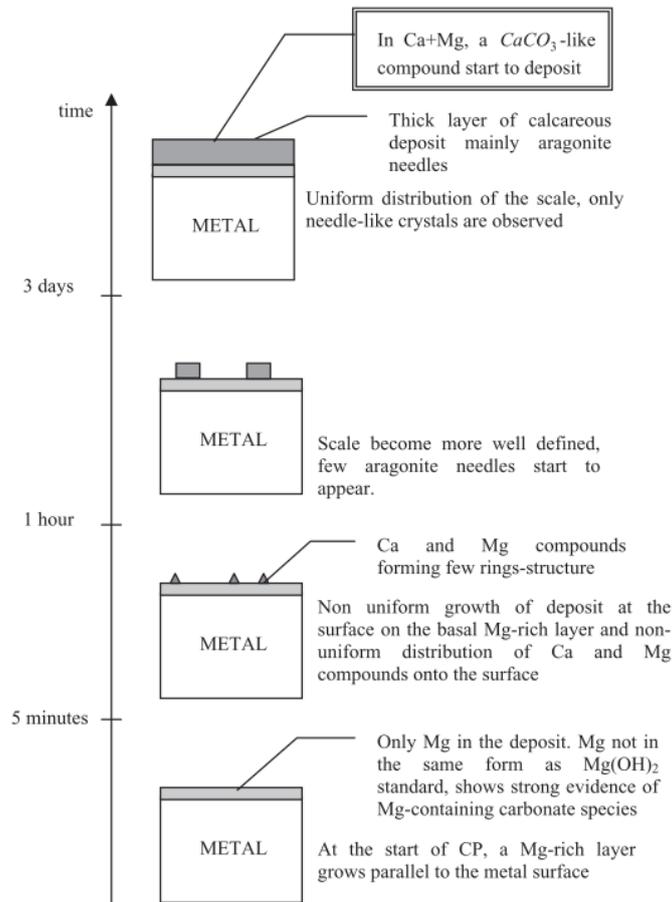


Figure I-13 : Modèle de formation et croissance du dépôt calcomagnésien avec le temps (Neville et Morizot, 2002)

Sur acier à -500 mA/m^2 en eau de mer naturelle et sans agitation, le dépôt à l'interface électrode/dépôt est également riche en magnésium et à l'interface dépôt/eau de mer, il est riche en calcium. Dans cette expérience, la masse du dépôt augmente avec le temps tout en gardant un ratio Ca/Mg constant ($\cong 0.5$). Les expériences menées avec un radio-isotope stable du calcium (^{45}Ca , demi-vie de 163 jours) ont montré que les ions calcium sont très mobiles au sein du dépôt (Akamine et Kashiki, 2003).

Le facteur temps va être plus ou moins influent sur les paramètres électrochimiques imposés et le milieu. Afin de comparer équitablement nos dépôts, une durée de 7 jours de polarisation sera appliquée.

PARTIE II :

Une application possible du dépôt calcomagnésien: le piégeage des éléments métalliques

Une des applications possible de ce dépôt calcomagnésien est de l'utiliser pour capter et piéger les éléments métalliques présents sous forme dissoute dans l'eau de mer. En effet, on peut se demander si, au même titre que le calcium et le magnésium, les ions métalliques présents peuvent être attirés et précipiter dans le dépôt lors de sa formation. Dans les paragraphes suivants, des généralités sur les éléments métalliques, les origines de leur présence dans l'eau de mer et les méthodes utilisées pour limiter leur présence seront présentées. Une attention particulière sera portée sur deux éléments métalliques : le nickel et le plomb. Ces deux éléments, nocifs pour la santé et l'environnement, ont été étudiés durant la thèse.

3. Les éléments métalliques dans l'eau de mer

3.1. Généralités sur les éléments métalliques

Les métaux sont des composants naturels de l'écorce terrestre. On les rencontre généralement à l'état oxydé sous forme de minerais, associés entre eux et à de nombreux éléments (oxygène et soufre en particulier). Ils sont donc aussi naturellement présents dans les roches drainées par les eaux de surface et les nappes souterraines, de même que dans les poussières atmosphériques.

On parle généralement de "métaux lourds" pour les éléments métalliques naturels, métaux ou métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 kg par décimètre cube. Quarante et un métaux correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter cinq métalloïdes. Cependant, il s'agit d'une appellation courante, qui n'a ni fondement scientifique ni application juridique, et discutable car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement "lourds" (comme le zinc ou l'aluminium) tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (comme l'arsenic). Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents en traces. Ils sont aussi "la trace" du passé géologique et de l'activité de l'homme. Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent l'appellation d'éléments en traces métalliques (ETM) ou par extension éléments traces ou métaux traces (Miquel, 2001).

Les métaux possèdent des caractéristiques physiques (bons conducteurs thermique et électrique) et esthétique (éclat métallique) qui ont poussé l'Homme à les utiliser depuis l'antiquité pour sa survie mais aussi pour son confort et ses loisirs. Les utilisations des métaux sont multiples et très diversifiées, depuis les additifs de plomb dans les carburants jusqu'aux sels d'argent de l'industrie photographique, au nickel ou au cadmium des batteries d'accumulateurs, au zinc des gouttières ou au chrome des aciers inoxydables, au cuivre de l'industrie électrique, à l'arsenic des produits phytosanitaires... Les sources de contamination

le sont par conséquent aussi. Durant toutes les phases d'élaboration, d'utilisation et/ou de recyclage de ces produits, des métaux sont émis, parfois en abondance, dans l'environnement. Ils se retrouvent soit directement dans les eaux continentales ou marines, soit dans l'atmosphère. Les métaux peuvent être ainsi transportés par les vents à des milliers de kilomètres avant de se déposer à la surface de la terre ou de l'océan.

On distingue deux types de pollution (Barriuso *et al.*, 1996):

- des pollutions **ponctuelles** ou **accidentelles**, se caractérisant par des déversements très localisés dans l'espace et le temps, d'un nombre limité de produits à des concentrations élevées. Ce type de pollution a été fortement réduit au cours des dernières décennies grâce à plusieurs programmes gouvernementaux et lois qui ont été mis en place afin de diminuer les rejets polluants dans l'environnement.
- des pollutions **diffuses**, impliquant des polluants à faible concentrations sur des grandes surfaces. La pollution diffuse est plus difficile à contrôler que la pollution ponctuelle parce qu'elle est liée à une multitude de sources réparties sur l'ensemble du territoire. On peut citer en exemple l'épandage d'engrais phosphaté riche en cadmium qui pollue les sols.

Si certains métaux ou métalloïdes sont indispensables au métabolisme des êtres vivants (oligo-éléments essentiels), nombre d'entre eux deviennent toxiques lorsque leur concentration dépasse un seuil. Ce seuil est fonction de l'état physico-chimique de l'élément considéré (Goldhaber, 2003). C'est le cas du nickel (Ni), du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du titane (Ti). D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et sont toxiques même à très faible dose, c'est le cas du plomb (Pb), du cadmium (Cd) et de l'antimoine (Sb). Les composés métalliques ont une toxicité variable selon leur nature et leur voie de pénétration (ingestion, respiration, contact avec la peau) (Kabata-Pendias et Mukherjee B., 2007). Par exemple, 10 à 20% de la population mondiale souffre de dermatite (réaction allergique) au contact avec le nickel (Unité Cancer et Environnement, 2016). En France, en 1995, plus d'un quart des enfants âgés de un à six ans souffraient de saturnisme (intoxication par le plomb, supérieur à 50 µg/L de sang). Fort heureusement, ce taux a fortement diminué de nos jours. Cependant, malgré l'interdiction du plomb dans les peintures et l'essence dans de nombreux pays, des cas graves de saturnisme persistent dans la plupart des grandes villes (habitat ancien où les enfants sont exposés aux peintures contenant du plomb) et régions industrielles (Améli-santé, 2016 ; Glorennec, 2015).

Notre méthode de remédiation utilisant la formation d'un dépôt calcomagnésien a été étudiée dans les cas de contamination de l'eau de mer en nickel et en plomb. Ils seront ainsi détaillés dans les paragraphes suivants.

3.1.1. Le nickel

Le nickel fait partie des métaux lourds car sa densité est de 8.9 g.cm⁻³. Sa masse molaire est de 58.69 g.mol⁻¹. Le nickel représente 0.8 à 0.9 % de la croûte terrestre, soit 20 µg/g. Il est le 24^{ième} élément le plus abondant (Denkhaus et Salnikow, 2002). Il est présent dans la nature

sous formes d'oxydes, de sulfate et de silicate. Il existe des exploitations minières dans de très nombreux pays et sur tous les continents. Un peu plus de 2 millions de tonnes de minerais de nickel sont produit tous les ans à travers le monde. Par exemple, en 2016, la Nouvelle-Calédonie a produit 209 055 tonnes de minerais de nickel (Le Moine, 2017). En effet, cet archipel français possède des sols enrichis en éléments métalliques (Fe, Ni, Co, Cr, Mn, etc...). La Nouvelle-Calédonie renferme près de 20% des ressources mondiales en minerais de nickel (DIMENC, 2011b). Egalement, sur le territoire, trois usines métallurgiques traitent les minerais pour en extraire le nickel.

Son utilisation date du début de l'Age du Bronze (3500 av. JC) mais son identification récente date de 1751 par le suédois Axel Fredrik Cronstedt (Alloway, 1995). De nos jours, le nickel est très utilisé dans l'industrie moderne, de la monnaie à l'automobile en passant par la bijouterie. La fabrication de l'acier inoxydable austénitique (alliage composé de 8 à 10 % de Ni, 18% de Cr et le reste en Fe) est, de loin, l'activité qui consomme la plus grande part du nickel produit (Figure I-14). L'ajout de nickel dans l'alliage va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques de l'acier, surtout en termes de ductilité.

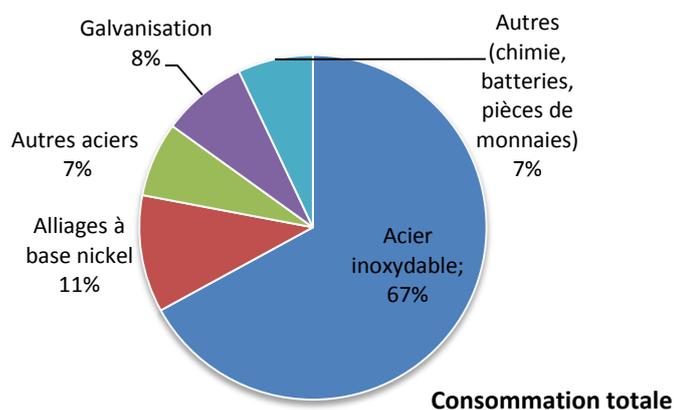


Figure I-14 : Répartition des usages du nickel à l'échelle mondiale en 2015 (BRGM, 2017)

Bien qu'il soit un oligo-élément essentiel, le nickel peut s'avérer toxique. Il peut entraîner des réactions allergiques lors de contact cutané avec des objets métalliques, mais également à une augmentation du risque de cancer du poumon et de la cavité nasale, jusqu'à des fibroses du poumon en cas d'exposition aux composés du nickel. En 1990, le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) a alors classé les composés du nickel dans le groupe 1 (cancérogène pour l'Homme) et le nickel métallique dans le groupe 2B des agents possiblement cancérogènes pour l'homme (Unité Cancer et Environnement, 2016).

3.1.2. Le plomb

Le plomb fait lui aussi parti des métaux lourds avec une densité de $11,34 \text{ g.cm}^{-3}$. Sa masse molaire est de $207,2 \text{ g.mol}^{-1}$. L'extraction de minerais de plomb est d'environ 4 millions de tonnes par an dans le monde (Guberman, 2015). Cependant, comme les sources primaires diminuent, la production principale de plomb provient de la revalorisation des déchets, par exemple 90 % du plomb utilisé dans les batteries est récupéré (Chiffolleau, 2001).

Déjà sous l'empire romain, le plomb était très utilisé pour la production de la monnaie, des canalisations et même de la vaisselle. Au XIX^e siècle, il connaît un nouvel essor grâce à la révolution industrielle où il était utilisé dans l'industrie, l'imprimerie et les peintures, puis plus tard, comme antidétonant dans l'essence utilisé comme carburants automobiles (cette utilisation est aujourd'hui prohibée) (Miquel, 2001).

Le plomb est toxique pour l'homme, et il n'existe pas de seuil sous lequel l'exposition au plomb serait sans danger. De plus, à mesure que l'exposition au plomb augmente, la diversité et la gravité des symptômes augmentent également. Une fois dans l'organisme, le plomb se diffuse vers des organes comme le cerveau, les reins, le foie et les os. Il est stocké dans les dents et les os, où il s'accumule au fil du temps (OMS, 2016). L'exposition à longue durée à des niveaux du plomb relativement bas ou l'exposition à courte durée à des niveaux élevés peuvent affecter gravement la santé humaine comme le montre la Figure I-15. Le saturnisme, terme générique regroupant toutes les infections par le plomb, a été la première maladie professionnelle reconnue en 1903 (Davezies, 2003).

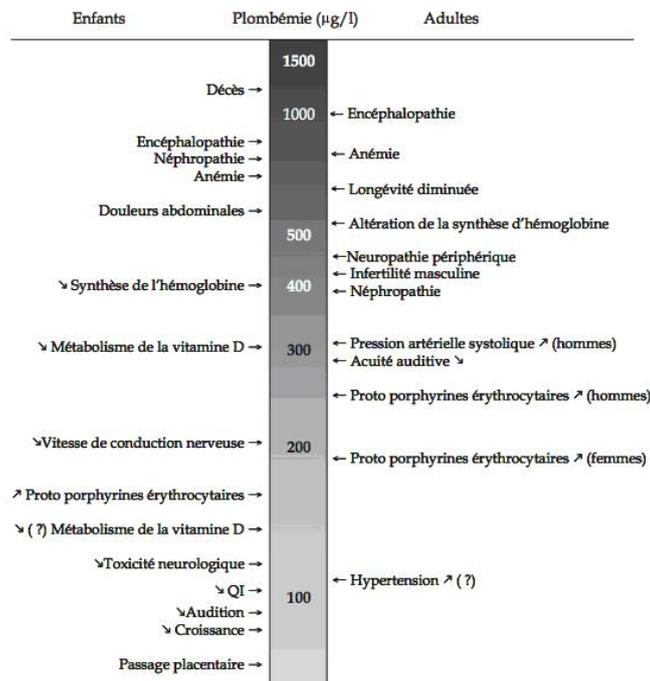


Figure I-15 : effets du plomb sur la santé des enfants et des adultes (Glorennec, 2015)

Depuis les années 90, une diminution importante de la plombémie (intoxication au plomb) moyenne des personnes testées, ainsi qu'une baisse de l'imprégnation de fond de la population générale sont observées. La réhabilitation de l'habitat ancien, la suppression des carburants plombés, le traitement des eaux de distribution publique et la diminution des concentrations en plomb des aliments ont contribué à cette évolution (Glorennec, 2015).

3.2. La pollution de l'eau de mer par les éléments métalliques

3.2.1. Origine anthropique des éléments métalliques dans l'eau de mer

Beaucoup d'activités anthropiques sont source de métaux dans l'eau de mer. On peut citer en exemple:

- Les rejets accidentels provenant d'usines. Par exemple, en Nouvelle-Calédonie en 2014, un accident dans une usine hydrométallurgique a provoqué le déversement de près de 100 000 L d'une solution acide et riche en métaux dans une rivière. Cette rivière se déverse directement dans la baie et les concentrations mesurées en Ni et Zn étaient 50 fois supérieures aux concentrations habituelles (Vale Nouvelle Calédonie, 2014).
- les activités minières : Le ruissellement des eaux de pluie sur ces sols riches en métaux mis à nu va impliquer une augmentation de la concentration en métaux lourds dans l'eau de mer.
- les rejets d'eaux usées et effluents industriels. Bien que la législation demande de limiter ces rejets, il y a une différence entre l'exigence réglementaire et la réalité du terrain où les fleuves ou les océans sont appelés des "exutoires" (Miquel, 2001).
- le dragage des sédiments riches en métaux. Cette action peut provoquer la remise en suspension et la dissolution des métaux sédimentés.
- l'urbanisation. Les particules et poussières polluantes atmosphériques vont être portés par le vent et déposées sur les océans (Chiffolleau, 2001).

Les ports maritimes sont également riches en métaux traces tels que le cuivre, le plomb, le zinc, le cadmium ou le fer. Ces éléments peuvent provenir des batteries (Cd et Pb), de la corrosion des structures métalliques portuaires (Fe et Zn), des peintures (Zn et Pb), des produits antifouling (comme le tributyl-étain, aujourd'hui interdit à l'utilisation et remplacé par des peintures à base d'oxyde de cuivre), ou des retombées des poussières atmosphériques (par exemple les poussières riche en Ni lors du chargement des minerais de nickel sur les navires) ... (Lin, Y. C. *et al.*, 2013 ; Maata et Singh, 2008 ; Walsh et Brière, 2013). Beaucoup d'industries s'installent dans les ports afin de faciliter les échanges, des dépositions atmosphériques d'argent, de cadmium, de cuivre, de nickel et de plomb sont également envisageables (Martinez-Soto *et al.*, 2016).

Il est difficile, mais bien sûr nécessaire, de mettre en place des techniques stoppant cette contamination puisqu'elle est liée au type de procédé de production utilisé (Dsikowitzky et Schwarzbauer, 2014 ; Vasudevan et Oturan, 2014). Le ministère de l'environnement, de l'énergie et de la mer a mis en place depuis les années 1980 des mesures incitatives et réglementaires afin de diminuer les rejets en éléments métalliques des usines dans les eaux. S'en est suivi les directives européennes 200/60/CE, 2013/39/UE puis 2014/101/UE qui présentent, en particulier, une stratégie pour le contrôle de la pollution par les substances les plus préoccupantes en imposant de définir des normes de qualité. Ces normes de qualité sont des concentrations seuils qui ne doivent pas être dépassées dans l'eau pour assurer la protection des écosystèmes et de la santé humaine. Quatre métaux font partie de la liste des substances prioritaires accompagnant cette directive : le cadmium, le plomb, le mercure et le

nickel ayant pour norme qualité environnement respectivement 0,2, 1,3, 0,0, 8,6 µg/L (Parlement européen et Conseil de l'union européenne, 2013).

3.2.2. Distribution des métaux dans l'eau de mer

Les éléments traces peuvent se retrouver dans les matières en suspension (pour les particules supérieures à 0,2 µm), sous forme dissoutes (pour les particules inférieures à 0,2 µm) ou dans les sédiments (après adsorption, précipitation ou sédimentation des matières en suspension) (Figure I-16). Les sédiments contiennent près de 99% des éléments traces métalliques. En effet, par ses multiples caractéristiques chimiques, biologiques et physiques, ils constituent un milieu propice à l'accumulation des contaminants (Akcil *et al.*, 2015 ; Bryan et Langston, 1992 ; Esslemont, 2000 ; Gunkel-Grillon *et al.*, 2014 ; Salomons et Stigliani, 1995). Les teneurs en éléments traces dissouts sont généralement faibles (du ng/L au µg/L) par rapport aux teneurs trouvées dans la phase particulaire qui peut avoir des quantités allant jusqu'au mg/g (Tableau I-1).

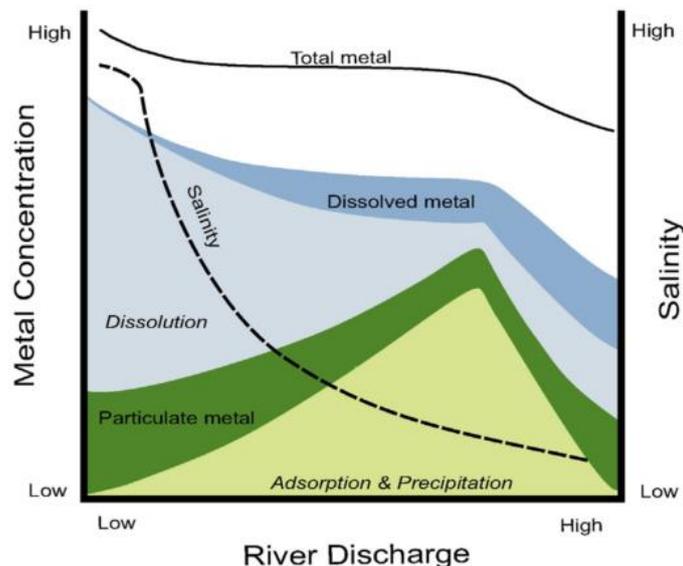


Figure I-16 : Influences de la salinité et du déversement des rivières sur la forme des métaux (de Souza Machado *et al.* 2016)

Dans le Tableau I-2 on observe également que les ports subissent une forte concentration en fer et en zinc comme à Mao et Kaohsiung. La pollution en fer est probablement due à la corrosion des structures métalliques (oxydation du fer). La contamination en zinc peut provenir des anodes sacrificielles, couramment en zinc, utilisées pour protéger ces structures de la corrosion, qui vont s'oxyder à la place du fer (Creus *et al.*, 2013). La Nouvelle-Calédonie est sujette à une forte contamination en nickel sous forme dissoute (jusqu'à 9 µg/L). Ceci peut s'expliquer par le fait que cette île possède une géologie très riche en nickel exploitée par une trentaine de mines à ciel ouvert (DIMENC, 2011a). De même, le plomb et le cadmium, visés par les directives européennes, sont présents en quantité non négligeables dans les sédiments mais aussi sous forme dissoute dans l'eau de mer.

	Concentrations moyennes dans les sédiments (en µg/g)				Concentrations moyennes des éléments dissouts (en µg/L)			
	atoll îlot Fongafale, Tuvalu (population dense)	Dar es Salaam Tanzanie (6 sites de prélèvement)	Port de Kaohsiung Taiwan (7 sites de prélèvement)	Port de Suva Fidji (30 sites de prélèvement)	Lagon de Nouméa Nouvelle Calédonie (10 sites de prélèvement)	Port de Kaohsiung Taiwan (7 sites de prélèvement)	Golf de saronikos Grèce (20 sites de prélèvement)	Port de Mao Minorque (15 sites de prélèvement)
Al	-	461 - 5128	-	-	-	-	-	-
As	-	0.2 – 1.3	4,9 - 24,6	-	-	-	-	-
Cd	0,003 - 0,011	0.01 – 0.04	0,5 - 4,6	-	-	-	0,2 - 0,03	0,01 - 0,04
Cr	0,140 - 0,258	1.0 – 9.6	23,3 - 1170	-	0,069 - 0,587	0	-	-
Cu	0,160 - 0,564	0.3 – 2.1	29,3 - 1170	30,7 - 143	-	0,7 - 12,3	0,13 - 0,48	0,13 - 3,43
Fe	-	941 - 5352	-	22600 - 48700	-	-	-	0,07 - 1,95
Mn	0,056 - 0,156	17 - 219	-	-	-	-	-	-
Ni	0,053 - 0,100	0.35 – 2.88	-	-	0,101 - 9	-	0,32 - 0,67	0,16 - 0,35
Pb	0,240 - 0,680	0.75 – 2.20	20,4 - 89,8	22,5 - 93,5	-	0 - 0,4	0,18 - 0,21	0,04 - 0,50
Sn	-	0.03 – 0.40	-	1,1 - 2,57	-	-	-	-
Zn	0,087 - 1,440	2.6 – 9.3	151 - 3860	78,9 - 269	0,051 - 0,538	26,1 - 72,2	1,52 - 7,85	0,13 - 3,86
références	(Fujita <i>et al.</i> , 2014)	(Rumisha <i>et al.</i> , 2012)	(Lin, Y. C. <i>et al.</i> , 2013)	(Maata et Singh, 2008)	(Migon <i>et al.</i> , 2007)	(Lin, Y. C. <i>et al.</i> , 2013)	(Paraskevopoul ou <i>et al.</i> , 2014)	(Martinez-Soto <i>et al.</i> , 2016)

Tableau I-2 : Comparaison des concentrations en éléments traces dans les sédiments marins et en solution dans l'eau de mer

Les concentrations en phase dissoute dépendent fortement des conditions physico-chimiques du milieu. Comme le montre la Figure I-16, la salinité a une influence sur la distribution des éléments métalliques entre forme dissoute et forme particulaire. A faible salinité (dans les rivières), les métaux seront majoritairement sous forme dissoute. Ces éléments traces présents sous forme dissoute vont être directement impliqués dans la contamination des êtres vivants car ils peuvent se concentrer au fur et à mesure des absorptions dans la chaîne alimentaire (eau → plancton → poisson herbivore → poisson carnivore → Homme) (Miquel, 2001).

Il est donc important, afin de protéger notre environnement et de se protéger, de trouver des solutions afin de limiter les éléments traces présents en solution.

3.2.2.1. Cas du nickel

Grâce au logiciel Visual Minteq, nous avons pu modéliser les concentrations des différents composés du nickel dans l'eau de mer en fonction du pH avec une force ionique de 0.7 (Zeebe et Wolf-Gladrow, 2001) et des concentrations en carbonates CO_3^{2-} de 0.003 mol/L et en nickel ionique de 10^{-6} mol/L.

Le pH moyen de l'eau de mer étant compris entre 7.2 et 8.2 (Brown *et al.*, 1995), d'après le diagramme de la Figure I-17, dans l'eau de mer, le nickel est surtout présent sous forme ionique.

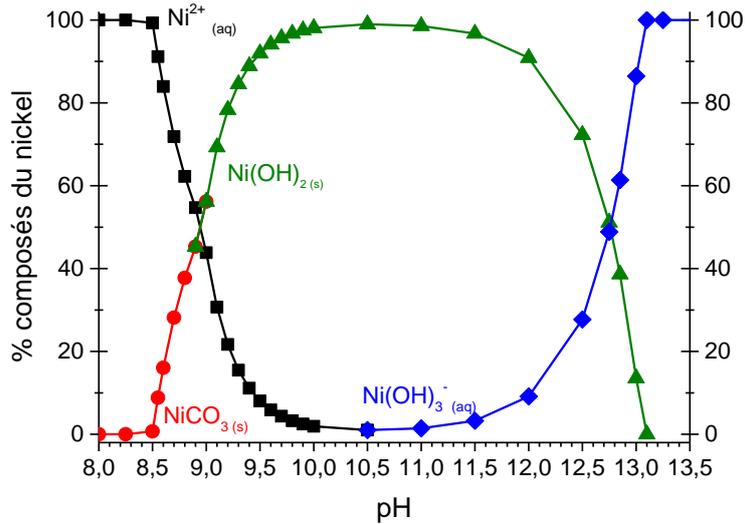


Figure I-17 : diagramme de répartition des composés du nickel en fonction du pH dans les conditions de l'eau de mer

3.2.2.2. Cas du plomb

Le plomb existe sous les états d'oxydation (0), (+II) et (+IV), mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état (+II). Il existe sous forme métallique, inorganique et organique. Comme pour le nickel, une modélisation de la répartition des composés du plomb dans l'eau de mer a été faite. Dans l'eau de mer, le plomb sera principalement sous les formes Pb^{2+} et $PbCO_3$, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ ou $Pb(OH)_2$ (Figure I-18).

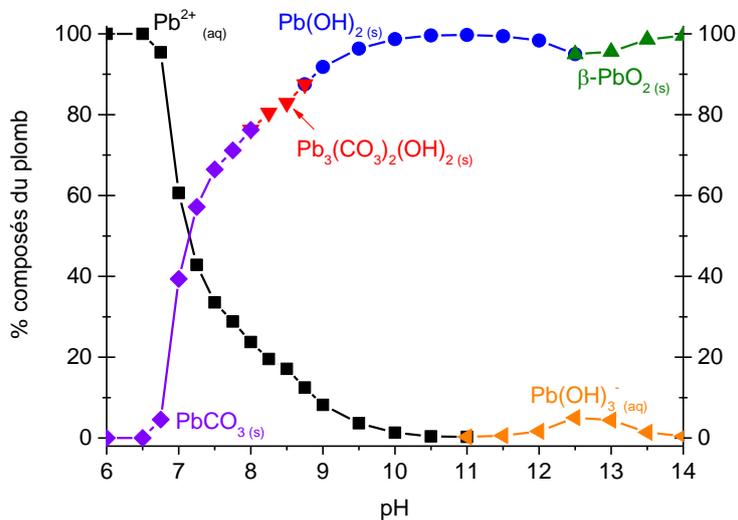


Figure I-18 : diagramme de répartition des composés du plomb en fonction du pH dans les conditions de l'eau de mer

4. Méthodes de décontamination du milieu marin

Les méthodes de décontamination les plus souvent rencontrées dans la littérature sont proposées pour le traitement des sédiments puisque ces derniers contiennent la majorité des métaux en milieu marin. En effet, Salomons et Stigliani estiment que les sédiments et les sols captent 99% des contaminants présents dans l'eau (Salomons et Stigliani, 1995). Les contaminants vont alors se déposer et s'accumuler, atteignant des concentrations très élevées. Dans ce chapitre, une première partie détaillera les méthodes dites "conventionnelles" pour décontaminer les sédiments et l'eau de mer et une seconde partie exposera les nouvelles technologies.

4.1. Les méthodes de décontamination conventionnelles des sédiments marins

En général, la gestion des sédiments contaminés peut impliquer des actions "sur place" (sans relocalisation), qui consiste au recouvrement naturel des sédiments ou l'isolement de ces sédiments par une barrière inerte. Autrement, un dragage vers un dispositif de traitement ou un enfouissement en haute mer peut être effectué (Akcil *et al.*, 2015).

Le sédiment est une matrice complexe et hétérogène avec différents composants et phases incluant des minéraux cristallins (des argiles par exemple), des oxydes métalliques hydratés, des sels, des particules de calcaire et des substances organiques. Les métaux vont s'associer avec eux par des mécanismes d'adsorption en surface des particules, par des échanges ioniques, par co-précipitation ou par complexation avec des substances organiques ou minérales (Dubois, 2006).

Les stratégies de remédiation sont principalement classées en trois catégories : selon les processus physico-chimiques en jeu:

- **Le lavage des sédiments** : cette technique a pour but de solubiliser les contaminants métalliques par des solutions aqueuses contenant des extractants chimiques. Par exemple, les acides nitrique et chlorhydrique sont connus pour être efficaces pour extraire les métaux lourds des sols et des sédiments (Dermont *et al.*, 2008) .
- **Les traitements électrochimiques** : ici, les métaux sont séparés par application d'un champ électrique à l'aide de deux électrodes (une anode et une cathode) enfoncées dans le sédiment humide et application d'une faible densité de courant. Les anions vont être attirés vers l'électrode positive et les cations métalliques positifs vont migrer vers l'électrode négative (Dermont *et al.*, 2008) .
- **Les traitements thermiques**: les sédiments vont être partiellement ou totalement déshydratés par l'effet de la chaleur. Les contaminants métalliques vont être ainsi immobilisés dans le sédiment (Akcil *et al.*, 2015). Les fractions argileuses contaminées, chauffées à des températures supérieures à 1250 °C et refroidies rapidement, seront vitrifiées et deviendront inertes (Samara, 2007).

Même si ces techniques sont souvent appliquées, elles sont destructives, onéreuses (au moins 25€/m³ (Committee on Contaminated Marine Sediments, 1997)), ne sont pas adaptées aux

faibles concentrations (<100 mg/L) (Abdul Jaffar ali *et al.*, 2015) et prennent du temps. Surtout, elles ne prennent pas en compte la présence des métaux sous forme dissoute (Marques 2016). Cela implique de gérer un très grand volume de sédiments contaminés, estimé par SedNet (organisation européenne qui favorise la réalisation d'un bon état écologique et développe et facilite la mise en œuvre de nouveaux outils de gestion des sédiments) à 200 millions de mètre cube par an en Europe (Bortone *et al.*, 2004).

A l'heure actuelle, une attention particulière est donnée sur l'identification des traitements les plus efficaces pour réutiliser les sédiments soit dans les industries de construction ou dans la réalimentation des plages.

4.2. Les méthodes de décontamination conventionnelles de l'eau de mer

Dans l'eau de mer, une partie des contaminants métalliques est sous forme dissoute. Même si elle est très faible comparée à ce qui est contenu dans les sédiments, elle n'est pas pour autant négligeable car elle est plus mobile et plus biodisponible. Ahalya *et al.* et Vasudevan ont passé en revue les méthodes utilisées dans la décontamination de l'eau, quelques-unes d'entre elle sont applicables en eau de mer et sont présentées ci-après (Ahalya *et al.*, 2003 ; Vasudevan et Oturan, 2014).

- **La précipitation chimique** : Un coagulant est ajouté à l'eau afin de transformer les métaux lourds dissous en composés insolubles. Les coagulants sont choisis en fonction de la nature de l'eau à traiter et sont souvent à base de sels de fer et d'aluminium. La méthode est plutôt efficace après un bon traitement de séparation (floculation et/ou filtration). Elle aboutit cependant à la formation de boue fortement toxique. La méthode peut être accélérée par l'introduction d'un courant électrique entre une anode et une cathode. L'agent coagulant va être généré par le courant au niveau de l'anode.
- **L'osmose inverse** : Les métaux lourds vont être séparés de l'eau par une membrane semi-perméable sous l'effet d'une pression supérieure à la pression osmotique. L'inconvénient principal de cette méthode est son coût puisqu'elle consomme de l'énergie et que les membranes se détériorent rapidement, notamment à cause des phénomènes de colmatage.
- **L'électrolyse** : L'application d'un champ électrique va provoquer la migration des ions présents dans une solution à travers des membranes anioniques et cationiques. Les membranes cationiques vont laisser passer les cations mais inhiber le déplacement des anions et inversement pour les membranes anioniques qui ne vont laisser passer que les anions. Comme les membranes anioniques et cationiques sont espacées alternativement, des compartiments riches en anions et d'autres riches en cations vont être formés.
- **Les procédés anodiques** : L'oxydation électrochimique de polluants peut prendre 2 voies (1) oxydation directe où les contaminations sont détruites à la surface de l'anode (2) oxydation indirecte où les polluants sont oxydés par l'intermédiaire d'un réactif redox généré électrochimiquement.

- **Les procédés cathodiques** : Ils sont eux aussi divisés en 2 catégories : La déposition cathodique ou la réduction cathodique. L'électrodéposition concerne le recouvrement du contaminant métallique sur la cathode mais les deux techniques utilisent le même principe : la réduction cathodique suivant la réaction $M^{n+}_{(aq)} + ne^{-} \rightarrow M_{(s)}$.

Ces approches conventionnelles sont souvent inefficaces ou chères surtout lorsque les concentrations en éléments métalliques sont entre 1-100 mg/L. Ces méthodes impliquent soit une remédiation incomplète, soit elles requièrent une grande quantité de réactif ou d'énergie, soit elles ont une tolérance limitée en pH, soit elles n'ont pas ou très peu de sélectivité en métal, soit elles produisent des déchets toxiques, ou bien elles souffrent d'un fort coût d'investissement ou d'un fort coût de régénération. La communauté scientifique cherche donc à développer des nouvelles méthodes innovantes, rentables, efficaces et durables.

4.3. Les nouvelles technologies pour la décontamination de l'eau de mer

Plusieurs procédés sont à l'étude afin de trouver les bons compromis entre des méthodes efficaces en termes de remédiation et des méthodes écologiques et économiques. Les techniques décrites sont quelques exemples de ce qui est proposé avec différents procédés : l'utilisation de microbes, de micro-algues, d'aérogels et de nanomatériaux.

4.3.1. La bioremédiation

La bioremédiation consiste à utiliser des organismes ou micro-organismes, vivants ou non, comme outils de décontamination. En effet, ils vont accumuler les métaux présents le plus souvent par des phénomènes d'adsorption (biosorption sur les parois cellulaires). Cependant, selon les organismes proposés, les processus peuvent aussi être un transport à travers la membrane cellulaire, un piégeage dans les capsules extracellulaires, la précipitation, la complexation et les réactions d'oxydoréduction (Malik, 2004). Les organismes les plus étudiés dans la remédiation en eau de mer sont les algues (Suresh Kumar *et al.*, 2015), les bactéries (Marques, 2016), les levures et les champignons (Fernández *et al.*, 2010).

La bioaccumulation des métaux/métalloïdes par les organismes peut être passive ou active (Marques, 2016). L'assimilation passive est la séquestration rapide des métaux sur les structures cellulaires, suivi de leur biosorption par des interactions électrostatiques avec les groupes fonctionnels présents dans les structures cellulaires. Ce procédé inclut des interactions chimiques comme des adsorptions physiques, des échanges ioniques, des procédés de chélation, de complexation, de précipitation et de piégeage dans la paroi cellulaire. Ce type de bioaccumulation peut être fait par des biomasses mortes ou vivantes. L'assimilation active est légèrement moins rapide, elle requiert le transport des métaux/métalloïdes à travers les membranes pour leur transformation et/ou accumulation dans l'environnement intracellulaire. Ce procédé peut se faire uniquement sur des cellules vivantes car il dépend du métabolisme de celles-ci. La séquestration extracellulaire est la méthode la plus utilisée pour la remédiation des métaux (biosorption). Les composés de la paroi cellulaire possèdent de nombreux sites ayant une forte affinité pour les métaux (présence de groupes fonctionnels anionique et cationique). Dans le cas d'une assimilation active, plusieurs micro-

organismes ont la capacité de biominéraliser les métaux en oxydes, sulfates, carbonates ou former des agrégats de protéines métalliques qui vont s'accumuler dans le cytoplasme et/ou dans l'espace périplasmique. La présence de métaux peut induire une biotransformation et des modifications chimiques au sein des environnements intra- et extra-cellulaires. Des excréctions peuvent atténuer la toxicité des métaux grâce à des réactions d'oxydoréduction par exemple, afin de modifier leur état redox (Marques, 2016).

D'après Kumar *et al.*, les microalgues ont aussi un fort potentiel de bioremédiation. Ces organismes unicellulaires aquatiques vivent en eau douce ou eau de mer. Elles ont la particularité de pouvoir faire la distinction entre les métaux qui leur sont nécessaire dans leur croissance et ceux qui sont toxiques. La plupart d'entre elles possèdent des groupes fonctionnels de charge négative dans leur paroi cellulaire ce qui leur permet d'interagir facilement avec les cations présents en solution. Le phénomène de remédiation par les microalgues peut généralement se diviser en deux catégories: la bioaccumulation par les cellules vivantes et la biosorption par les biomasses non vivantes. Les microalgues sont performantes à faible concentration en contaminants. Elles ne génèrent pas de déchet toxique et sont faciles à cultiver et à maintenir.

Cependant, ces techniques ont leurs limites, et plusieurs facteurs peuvent affecter la remédiation (Suresh Kumar *et al.*, 2015):

- La réactivité du métal, l'assimilation et les capacités de remédiation varient selon l'organisme utilisé. Par exemple, ces caractéristiques sont liées à l'espèce et aussi au genre de l'algue choisie.
- Le pH peut affecter la solubilité et la toxicité des métaux lourds dans l'eau. C'est donc le paramètre le plus important influençant l'adsorption du métal par la biomasse. A pH acide, les ligands de la paroi cellulaire sont associés aux ions H_3O^+ ce qui va restreindre l'approche des cations métalliques à cause de la force répulsive. En revanche, plus le pH augmente, et plus les ligands portant une charge négative tels que les groupes carboxyle, phosphate et amino vont être exposés et attirer les ions métalliques chargés positivement, il s'en suivra la biosorption des métaux sur la surface de la cellule.
- Il a été montré que l'efficacité de décontamination augmente lorsque la force ionique décroît.
- La température influence la stabilité des ions métalliques et des ligands de la cellule. Elle a aussi un effet sur la spéciation des métaux puisque la plupart des vitesses des réactions chimiques sont très sensibles au changement de température.

4.3.2. Autres exemples

Parmi les autres exemples intéressants étudiés pour la remédiation, il y a l'utilisation des aérogels. Ces matériaux très poreux (composés d'air à ~ 80 - 99.8%) et solides ont une densité extrêmement basse (de 0.003 à 0.5 g.cm⁻³). Ils tiennent leur nom du fait qu'ils sont des dérivés des gels conventionnels (humides), en effet, les pores seront ici remplies par du gaz (air) au lieu d'un liquide, ce qui en fera un matériau sec (Steiner and Walker 2008). Ces matériaux sont très utilisés dans les domaines d'isolation thermique en aéronautique et dans le secteur du

bâtiment. Cependant, grâce à leur grande surface spécifique et leur importante porosité, ces matériaux sont des candidats prometteurs pour assainir l'environnement. En effet, ils peuvent être utilisés aussi bien pour purifier l'air par adsorption du CO₂ présent dans l'air qu'en tant que procédé de traitement des eaux en adsorbant le pétrole, les composés organiques et les métaux lourds dissous. L'avantage premier de cette technique est la possibilité de façonner la chimie de surface de l'aérogel lors de sa synthèse et donc favoriser l'adsorption par certains groupes fonctionnels. L'inconvénient majeur de cette technique reste le prix puisque la fabrication d'aérogel reste un procédé complexe et donc induit un fort coût de production (Maleki, 2016).

Les nanomatériaux constituent également un outil performant. Un aperçu de leur faisabilité dans le traitement des eaux et la remédiation des éléments métalliques fait partie de l'étude de A. Adeyemi. D'après ce chercheur, trois types de nanomatériaux sont utilisés :

- **les carbonés** sont composés quasiment uniquement d'atomes de carbone, ils ont généralement une grande surface spécifique (jusqu'à 948 m²/g de carbone (Bacsa *et al.*, 2000)) ce qui font d'eux des candidats idéals pour adsorber les polluants, y compris métalliques (Li, Y.-H. *et al.*, 2003 ; Rao *et al.*, 2007 ; Stafiej et Pyrzynska, 2007 ; Tofighy et Mohammadi, 2011). L'adsorption est plutôt lente mais peut aisément être améliorée en augmentant le nombre d'oxygènes, nitrogènes ou autres groupes à la surface des nanomatériaux ou encore en augmentant leur surface spécifique. Afin d'améliorer les capacités à la remédiation, les études récentes montrent qu'il est possible et préférable de coupler les nanomatériaux carbonés avec les propriétés magnétiques des oxydes de fer (Chandra *et al.*, 2010 ; Zhou *et al.*, 2014).
- **Les métaux et oxydes métalliques** sont des nanomatériaux composés de un à trois métaux et/ou de leurs oxydes. Les plus utilisés dans la remédiation sont ceux à base fer à valence zéro, TiO₂, Ag et ZnO. Les mécanismes utilisés sont l'adsorption ou la dégradation chimique (Lee *et al.*, 2012).
- **Les composites de nano/micro-particules magnétiques** : Les particules magnétiques possèdent un noyau composé de fer, nickel, cobalt ou de leurs oxydes et alliages possédant des propriétés ferromagnétiques ou superparamagnétiques et une enveloppe pouvant être inorganique (silice ou alumine) ou organique (polymères ou surfactants). Les propriétés magnétiques de ces particules facilitent la séparation rapide des polluants par l'application d'un champ électrique externe, demandant moins d'énergie pour atteindre un niveau de séparation que les particules non magnétiques. (Adeleye *et al.*, 2016 ; Bystrzejewski *et al.*, 2009)

Bien que les nanomatériaux possèdent un fort potentiel pour purifier les eaux (douce et marine), leurs effets sur l'environnement et les êtres humains sont négatifs. Par exemple, les métaux issus de leur composition peuvent être relargués dans l'environnement. Cette contamination va inhiber la croissance des phytoplanctons marins (Miller *et al.*, 2010). Aussi, les nanomatériaux (<100 nm) ont tendance à se regrouper pour former des particules (> 1µm). Ces particules vont avoir tendance à se sédimenter et donc à s'accumuler dans les sédiments suscitant un risque pour les organismes vivants, se nourrissant des sédiments (Klaine *et al.*, 2008).

Il existe une littérature abondante sur les méthodes de décontamination de l'eau de mer enrichie en éléments métalliques, mais rares sont les techniques faciles à mettre en œuvre, efficaces dans toutes les conditions environnementales, non spécifiques à un élément métallique, et bien sûr bon marché. Peu de techniques électrochimiques de décontamination de l'eau de mer n'ont été à ma connaissance proposées alors que l'eau de mer est un milieu très conducteur. C'est la raison pour laquelle l'utilisation du dépôt calcomagnésien, formé par voie électrochimique, a été étudiée comme possible outil de dépollution de l'eau de mer.

Objectifs de la thèse

Cette thèse a pour projet de développer une nouvelle technique de décontamination de l'eau de mer par l'utilisation d'un dépôt calcomagnésien qui soit économiquement et facilement accessible. Pour cela, le choix de l'électrode de travail s'est porté sur l'acier galvanisé. C'est aussi un matériau peu coûteux, stockable à long terme et facilement accessible. Seulement, très peu d'études ont été faites sur la déposition calcomagnésienne sur ce substrat. La littérature nous montre que de nombreux paramètres influencent la composition et la vitesse de croissance du dépôt calcomagnésien. Une première étape a donc été de caractériser électrochimiquement cette électrode acier galvanisé afin d'évaluer les cinétiques de formation du dépôt, la composition du matériau formé suivant différents temps de polarisation, les effets de la température ou encore d'évaluer les différences de comportements suivant différents milieux électrolytiques.

L'objectif de la méthode est de co-précipiter, en même temps que le magnésium et le calcium, les éléments métalliques présents dans l'eau de mer sous forme dissoute dans un dépôt calcomagnésien. Cependant, les propriétés physico-chimiques des éléments métalliques étudiés (nickel et plomb) sont différentes du magnésium et du calcium. La deuxième étape a été d'optimiser les conditions électrochimiques permettant de capter et piéger les contaminants dans le dépôt. Pour cela, il a fallu connaître sous quelle forme précipitaient les contaminants afin de favoriser la phase hydroxyde ou la phase carbonate. La dernière étape a été le passage de cette méthode à des conditions semi-naturelles, l'évaluation de son potentiel avec plusieurs contaminants en laboratoire et l'adaptation de cette méthode en milieu naturel dans une zone industrielle.

Références

- Abdul Jaffar ali, H., Tamilselvi, M., Akram, A. S., et al. (2015). Comparative study on bioremediation of heavy metals by solitary ascidian, *Phallusia nigra*, between Thoothukudi and Vizhinjam ports of India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121, 93-99.
- Adeleye, A. S., Conway, J. R., Garner, K., et al. (2016). Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability. *Chemical Engineering Journal*, 286, 640-662.
- Ahalya, N., Ramachandra, T. V et Kanamadi, R. D. (2003). Biosorption of heavy metals. *Research Journal of Chemistry and Environmet*, 7(4), 71-9.
- Akamine, K. et Kashiki, I. (2002). Corrosion protection of steel by calcareous electrodeposition in seawater Part 1 : Mechanism of electrodeposition. *Zairyo to Kankyo*, 51, 496-501.
- Akamine, K. et Kashiki, I. (2003). Corrosion protection of steel by calcareous electrodeposition in seawater Part 2 : Mechanism of growth. *Zairyo to Kankyo*, 52, 401-407.
- Akcil, A., Erust, C., Ozdemiroglu, S., et al. (2015). A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: Metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. *Journal of Cleaner Production*, 86, 24-26.
- Alloway, B. J. (1995). *Heavy Metals in Soils. Heavy metals in soils*. Glasgow : Springer.
- ameli-santé. (2016). *Saturnisme. l'assurance maladie*. Récupéré le 23 mai 2017 de <http://www.ameli-sante.fr/saturnisme.html>
- Bacsa, R. R., Laurent, C., Peigney, A., et al. (2000). High specific surface area carbon nanotubes from catalytic chemical vapor deposition process. *Chemical Physics Letters*, 323(5-6), 566-571.
- Barchiche, C. (2004). *Caractérisation et cinétique de formation des dépôts calcomagnésiens sur acier en eau de mer artificielle*. Thèse de l'Université de La Rochelle.
- Barchiche, C., Deslouis, C., Gil, O., et al. (2004). Characterisation of calcareous deposits by electrochemical methods: Role of sulphates, calcium concentration and temperature. *Electrochimica Acta*, 49(17-18), 2833-2839.
- Barriuso, E., Calvet, R., Schiavon, M., et al. (1996). Les pesticides et les polluants organiques des sols. Transformations et dissipation. *Etude et gestion des sols*, 3(4), 279-296.
- Beunier, L., Gabrielli, C., Poindessous, G., et al. (2001). Investigation of electrochemical calcareous scaling: Nuclei counting and morphology. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 501(1-2), 41-53.

Bortone, G., Arevalo, E., Deibel, I., et al. (2004). Sediment and dredged material treatment. *Journal of Soils and Sediments*, 4(4), 225-232.

BRGM. (2017). *Fiche de synthèse sur la criticité du nickel*. *Minéral Info*. Récupéré le 22 mai 2017 de <http://www.mineralinfo.fr/actualites/fiches-criticite-mineralinfo-parution-fiches-nickel-rhenium>

Brown, E., Colling, A., Park, D., et al. (1995). *Seawater : Its composition, properties and behaviour* (Butterwort). [s.l.] : Pergamon.

Bryan, G. W. et Langston, W. J. (1992). Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*, 76(2), 89-131.

Bystrzejewski, M., Pyrzyńska, K., Huczko, A., et al. (2009). Carbon-encapsulated magnetic nanoparticles as separable and mobile sorbents of heavy metal ions from aqueous solutions. *Carbon*, 47(4), 1201-1204.

Caspi, E. N., Pokroy, B., Lee, P. L., et al. (2005). On the structure of aragonite. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 61(2), 129-132.

Ce, N. et Paul, S. (2017). The Effect of Temperature and Local pH on Calcareous Deposit Formation in Damaged Thermal Spray Aluminum (TSA) Coatings and Its Implication on Corrosion Mitigation of Offshore Steel Structures. *Coatings*, 7(4), 52.

Chandra, V., Park, J., Chun, Y., et al. (2010). Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *ACS Nano*, 4(7), 3979-3986.

Chiffolleau, J. (2001). *La contamination métallique* (Ifremer). Paris : IFREMER.

Committee on Contaminated Marine Sediments. (1997). *Contaminated Sediments in Ports and Waterways. Strategies* (National R). Washington, D.C. : National academy press.

Creus, J., Sabot, R. et Refait, P. (2013). Corrosion et protection des métaux en milieu marin. *Techniques de l'Ingénieur*, 33(0), cor620.

Davezies, P. (2003). Les maladies professionnelles. *Les Cahiers S.M.T - association SANTÉ ET MÉDECINE DU TRAVAIL*, 18, 41-44.

Denkhaus, E. et Salnikow, K. (2002). Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42(1), 35-56.

Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., et al. (2008). Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials*, 152(1), 1-31.

- Deslouis, C., Festy, D., Gil, O., et al. (1998). Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques : I. Deposit of CaCO_3 without $\text{Mg}(\text{OH})_2$. *Electrochimica Acta*, 43(12-13), 1891-1901.
- Deslouis, C., Festy, D., Gil, O., et al. (2000). Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: II. deposit of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ without CaCO_3 . *Electrochimica Acta*, 45(11), 1837-1845.
- Deslouis, C., Frateur, I., Maurin, G., et al. (1997). Interfacial pH measurement during the reduction of dissolved oxygen in a submerged impinging jet cell. *Journal of applied electrochemistry*, 27(4), 482-492.
- Devos, O., Jakab, S., Gabrielli, C., et al. (2009). Nucleation-growth process of scale electrodeposition – influence of the magnesium ions. *Journal of Crystal Growth*, 311(18), 4334-4342.
- DIMENC. (2011a). *Les Mines. Direction de l'Industrie, des Mines et de l'Energie en Nouvelle Calédonie*. Récupéré le 24 mai 2017 de <https://dimenc.gouv.nc/mines-et-carrieres/les-mines>
- DIMENC. (2011b). *Les Ressources en Nickel et Cobalt. Direction de l'Industrie, des Mines et de l'Energie en Nouvelle Calédonie*. Récupéré le 30 août 2017 de <https://dimenc.gouv.nc/geologie/les-ressources-minerales#sommaire-0>
- Dsikowitzky, L. et Schwarzbauer, J. (2014). Industrial organic contaminants: identification, toxicity and fate in the environment. *Environmental Chemistry Letters*, 371-386.
- Dubois, V. (2006). *Etude du comportement physico-mécanique et caractérisation environnementale des sédiments marins – Valorisation en technique routière*. Thèse de l'Université d'Artois.
- Edyvean, R. G. J., Maines, a. D., Hutchinson, C. J., et al. (1992). Interactions between cathodic protection and bacterial settlement on steel in seawater. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 29(3-4), 251-271.
- Elfil, H. et Roques, H. (2001). Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon. *Desalination*, 137(1-3), 177-186. h
- Esslemont, G. (2000). Heavy metals in seawater, marine sediments and corals from the Townsville section, Great Barrier Reef Marine Park, Queensland. *Marine Chemistry*, 71(3-4), 215-231.
- Euvrard, M., Membrey, F., Filiatre, C., et al. (2006). Kinetic study of the electrocrystallization of calcium carbonate on metallic substrates. *Journal of Crystal Growth*, 291(2), 428-435.

- Fernández, P. M., Figueroa, L. I. C. et Fariña, J. I. (2010). Critical influence of culture medium and Cr(III) quantification protocols on the interpretation of Cr(VI) bioremediation by environmental fungal isolates. *Water, Air, and Soil Pollution*, 206, 283-293.
- Fujita, M., Ide, Y., Sato, D., et al. (2014). Heavy metal contamination of coastal lagoon sediments: Fongafale Islet, Funafuti Atoll, Tuvalu. *Chemosphere*, 95, 628-634.
- Gabrielli, C., Maurin, G., Perrot, H., et al. (2002). Investigation of electrochemical calcareous scaling: Potentiostatic current- and mass-time transients. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 538-539, 133-143.
- Glorennec, P. (2015). *Le saturnisme ou intoxication au plomb*. Inserm. Récupéré le 19 avril 2017 de <http://www.inserm.fr/thematiques/sante-publique/dossiers-d-information/le-saturnisme-ou-intoxication-au-plomb>
- Goldhaber, S. B. (2003). Trace element risk assessment: Essentiality vs. toxicity. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 38(2), 232-242.
- Grazulis, S., Chateigner, D., Downs, R. T., et al. (2009). Crystallography Open Database - An open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 42(4), 726-729.
- Guberman, D. E. (2015). Lead. *U.S. Geological Survey Minerals Yearbook*, (October). Récupéré de <http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lead/myb1-2012-lead.pdf>
- Gunkel-Grillon, P., Laporte-Magoni, C., Lemestre, M., et al. (2014). Toxic chromium release from nickel mining sediments in surface waters, New Caledonia. *Environmental Chemistry Letters*, 12(4), 511-516.
- Hilbertz, W. (1979). Electrodeposition of minerals in sea water: Experiments and applications. *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, 4(3), 94-113.
- Humble, R. A. (1948). Cathodic protection of steel in seawater with magnesium anodes. *Corrosion*, 4(7), 358-370.
- Kabata-Pendias, A. et Mukherjee B., A. (2007). *Trace Elements from Soil to Human*. Berlin : Springer.
- Karoui, H., Riffault, B., Jeannin, M., et al. (2013). Electrochemical scaling of stainless steel in artificial seawater: Role of experimental conditions on CaCO₃ and Mg(OH)₂ formation. *Desalination*, 311, 234-240.
- Kitano, Y. et Hood, D. W. (1965). The influence of organic material on the polymorphic crystallization of calcium carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 29(1), 29-41. h
- Klaine, S., Alvarez, P., Batley, G., et al. (2008). Nanomaterials in the environment : behavior, fate, bioavailability and effects. *Environmental toxicology and chemistry*, 21(9), 1825-1851.

Le Moine, D. (2017). *Productions et exportations minières et métallurgiques de la Nouvelle Calédonie*. Nouméa.

Lee, S., Laldawngliana, C. et Tiwari, D. (2012). Iron oxide nano-particles-immobilized-sand material in the treatment of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) contaminated waste waters. *Chemical Engineering Journal*, 195, 103-111.

Li, C., Du, M., Qiu, J., et al. (2014). Influence of Temperature on the Protectiveness and Morphological Characteristics of Calcareous Deposits Polarized by Galvanostatic Mode. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 27(1), 131-139.

Li, Y.-H., Ding, J., Luan, Z., et al. (2003). Competitive adsorption of Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes. *Carbon*, 41(14), 2787-2792.

Lin, S. et Dexter, S. (1988). Effects of temperature and magnesium ions on calcareous deposition. *Corrosion*, 44(9), 615-622.

Lin, Y. C., Chang-Chien, G. P., Chiang, P. C., et al. (2013). Multivariate analysis of heavy metal contaminations in seawater and sediments from a heavily industrialized harbor in Southern Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 76(1-2), 266-275.

Loste, E., Wilson, R. M., Seshadri, R., et al. (2003). The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies. *Journal of Crystal Growth*, 254(1-2), 206-218.

Maata, M. et Singh, S. (2008). Heavy metal pollution in Suva harbour sediments, Fiji. *Environmental Chemistry Letters*, 6(2), 113-118.

Maleki, H. (2016). Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, 300, 98-118. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.098>

Malik, A. (2004). Metal bioremediation through growing cells. *Environment International*, 30(2), 261-278.

Markgraf, S. A. et Reeder, R. J. (1985). High-temperature structure refinements of calcite and magnesite. *American Mineralogist*, 70, 590-600.

Marques, C. R. (2016). Bio-rescue of marine environments: On the track of microbially-based metal/metalloid remediation. *Science of The Total Environment*, 565, 165-180. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.119>

Martinez-Soto, M. C., Tovar-Sanchez, A., Sanchez-Quiles, D., et al. (2016). Seasonal variation and sources of dissolved trace metals in Mao Harbour, Minorca Island. *Science of the Total Environment*, 565(May), 191-199.

- Migon, C., Ouillon, S., Mari, X., et al. (2007). Geochemical and hydrodynamic constraints on the distribution of trace metal concentrations in the lagoon of Noumea, New Caledonia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 74(4), 657-666.
- Miller, R. J., Lenihan, H. S., Muller, E. B., et al. (2010). Impacts of metal oxide nanoparticles on marine phytoplankton. *Environmental science & technology*, 44(19), 7329-7334.
- Miquel, G. (2001). *Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*.
- Möller, H. (2007). The influence of Mg^{2+} on the formation of calcareous deposits on freely corroding low carbon steel in seawater. *Corrosion Science*, 49(3), 1992-2001.
- Morse, J. W., Arvidson, R. S. et Lüttge, A. (2007). Calcium carbonate formation and dissolution. *Chemical reviews*, 107(2), 342-381.
- Nancollas, G., Kazmierczak, T. et Schuttringer, E. (1981). A controlled composition study of calcium carbonate crystal growth: The influence of scale inhibitors. *Corrosion*, 37(2), 76-81.
- Neville, A. et Morizot, A. P. (2002). Calcareous scales formed by cathodic protection—an assessment of characteristics and kinetics. *Journal of Crystal Growth*, 243(3-4), 490-502.
- OMS. (2016). *Intoxication au plomb et santé*. Organisation mondiale de la santé - Aide mémoire n°379. Récupéré le 29 juin 2017 de <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/fr/>
- Paraskevopoulou, V., Zeri, C., Kaberi, H., et al. (2014). Trace metal variability, background levels and pollution status assessment in line with the water framework and Marine Strategy Framework EU Directives in the waters of a heavily impacted Mediterranean Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, 87(1-2), 323-337.
- Parlement européen et Conseil de l'union européenne. (2013). Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil du 12 août 2013. *Journal officiel de l'Union européenne*, (226/1).
- Perry, R. H., Green, D. W. et Maloney, J. O. (1997). *Perry's Chemical Engineers' Handbook Seventh, 27*. Society. USA : McGraw-Hill.
- Rao, G. P., Lu, C. et Su, F. (2007). Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Separation and Purification Technology*, 58(1), 224-231.
- Rousseau, C. (2008). *Etude du dépôt calomagnésien formé sous protection cathodique*. Thèse de l'Université de Caen.
- Rousseau, C., Baraud, F., Leleyter, L., et al. (2010). Calcareous deposit formed under cathodic protection in the presence of natural marine sediments: A 12 month experiment. *Corrosion Science*.

- Rumisha, C., Elskens, M., Leermakers, M., et al. (2012). Trace metal pollution and its influence on the community structure of soft bottom molluscs in intertidal areas of the Dar es Salaam coast, Tanzania. *Marine pollution bulletin*, 64(3), 521-31.
- Salomons, W. et Stigliani, W. M. (1995). *Biogedynamics of Pollutants in Soils and Sediments : risk assesment of delayed and non-linear responses* (Environmen). Berlin : Springer.
- Salvago, G., Maffi, S., Benedetti, a., et al. (2004). Coating electroaccretion on galvanized iron and aluminum in seawater. *Electrochimica Acta*, 50(1), 169-178.
- Samara, M. (2007). *Valorisation des sédiments fluviaux pollués après inertage dans la brique cuite*. Thèse de l'Ecole centrale de Lille.
- Stafiej, A. et Pyrzyńska, K. (2007). Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes. *Separation and Purification Technology*, 58(1), 49-52.
- Steiner, S. et Walker, W. (2008). *Aerogel.org. What is Aerogel?* Récupéré le 28 mars 2017 de <http://www.aerogel.org>
- Stumm, W. et Morgan, J. J. (1996). *Aquatic Chemistry - Chemical equilibria and rates in natural waters - Third edition* (Wiley-In). Canada : John Wiley & sons, inc.
- Sung-Tsuen, L. et Nancollas, G. H. (1973). The crystallization of magnesium hydroxide. *Desalination*, 12(1), 75-84.
- Suresh Kumar, K., Dahms, H. U., Won, E. J., et al. (2015). Microalgae - A promising tool for heavy metal remediation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 113, 329-352.
- Teghidet, H. (2012). *Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calco- carbonique sur la nucléation-croissance de la calcite*. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI - France) et de l'Université Abderrahmane Mira (Bejaia - Algérie).
- Tlili, M. M., Amor, M. Ben, Gabrielli, C., et al. (2002). Characterization of CaCO₃ hydrates by micro-Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 33(1), 10-16.
- Tofighy, M. A. et Mohammadi, T. (2011). Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 140-147.
- Touzain, S. (1996). *Etude de la structure des dépôts calcomagnésiens sur acier en eau de mer artificielle*. Thèse de l'Université de La Rochelle.
- Unité Cancer et Environnement. (2016). *Nickel et ses composés. Centre de lutte contre le cancer Léon Bérard*. Récupéré le 22 mai 2017 de <http://www.cancer-environnement.fr/416-Nickel-et-ses-composes.ce.aspx>

Vale Nouvelle Calédonie. (2014). *Rapport environnemental suite à l'incident du 7 mai 2014* (Vol. RG-0001-TP).

Vasudevan, S. et Oturan, M. a. (2014). Electrochemistry: As cause and cure in water pollution-an overview. *Environmental Chemistry Letters*, 12(1), 97-108.

Walsh, P. et Brière, J. (2013). *Origine des concentrations élevées de nickel dans l'air ambiant à Limoilou*. Québec.

Xu, A. W., Yu, Q., Dong, W. F., et al. (2005). Stable amorphous CaCO₃ microparticles with hollow spherical superstructures stabilized by phytic acid. *Advanced Materials*, 17(18), 2217-2221.

Yan, J.-F., White, R. E. et Griffin, R. B. (1993). Parametric Studies of the Formation of Calcareous Deposits on Cathodically Protected Steel in Seawater. *Journal of The Electrochemical Society*, 140, 1275-1280.

Zanibellato, A. (2016). *Synthèse et études physico-chimiques d'un agglomérat calcomagnésien formé sur acier en milieu marin : un éco-matériau pour la protection du littoral*. Thèse de l'Université de La Rochelle.

Zeebe, R. E. et Wolf-Gladrow, D. (2001). *CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes*, 65. *Elsevier Oceanography Series*. Amsterdam : Elsevier Science.

Zhou, L., Ji, L., Ma, P. C., et al. (2014). Development of carbon nanotubes/CoFe₂O₄ magnetic hybrid material for removal of tetrabromobisphenol A and Pb(II). *Journal of Hazardous Materials*, 265, 104-114.

Chapitre II :

Techniques expérimentales et analytiques

1. CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	- 52 -
1.1. L'ELECTROLYTE	- 52 -
1.1.1. <i>Expériences en laboratoire</i>	- 52 -
1.1.2. <i>Expériences in situ : les laboratoires déportés</i>	- 55 -
1.2. ELECTRODES DE TRAVAIL	- 57 -
1.3. MONTAGE ELECTROCHIMIQUE	- 59 -
1.4. MESURES ELECTROCHIMIQUES	- 60 -
1.4.1. <i>Chronoampérométrie</i>	- 61 -
1.4.2. <i>Chronopotentiométrie</i>	- 61 -
2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	- 62 -
2.1. ANALYSES DE SURFACE DU DEPOT	- 62 -
2.1.1. <i>Spectrométrie de fluorescence X</i>	- 62 -
2.1.2. <i>Microscopie Electronique à Balayage (MEB)</i>	- 63 -
2.1.3. <i>Micro-spectroscopie Raman</i>	- 64 -
2.2. DIFFRACTION DES RAYONS X	- 65 -
2.2.1. <i>Généralités sur la diffraction des rayons X</i>	- 65 -
2.2.2. <i>Affinement de Rietveld – logiciel MAUD</i>	- 67 -
2.3. COMPOSITION CHIMIQUE	- 69 -
2.3.1. <i>Spectroscopie à plasma à couplage inductif</i>	- 69 -
2.3.2. <i>Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)</i>	- 71 -
REFERENCES	- 72 -

1. Conditions expérimentales

1.1. L'électrolyte

L'électrolyte utilisé est de l'eau de mer soit artificielle, soit naturelle. Les expériences en laboratoire ont été réalisées, dans la majorité des cas, avec de l'eau de mer artificielle, contaminée volontairement pour tester la méthode de dépollution par le dépôt calcomagnésien. L'eau de mer naturelle, provenant soit d'une plage de La Rochelle soit du lagon près de Nouméa, a été utilisée pour certains essais de longues durées (supérieures à 15 jours). Les expériences de longues durées nécessitant des volumes d'électrolytes supérieurs à 2 litres afin d'éviter l'appauvrissement des ions présents, nous avons donc choisi de les faire en eau de mer naturelle par souci économique. Des séries de tests *in situ* ont également été effectués sur les laboratoires déportés d'Angoulins et de Nouméa.

1.1.1. Expériences en laboratoire

1.1.1.1. Eau de mer artificielle ou EDMA

L'eau de mer est un milieu dont la composition chimique et biologique est complexe. Comme décrit dans le paragraphe 4.4.4 du chapitre I, la matière organique peut modifier de façon non contrôlé l'environnement. Afin de maîtriser le maximum de paramètres, la plus grande majorité des expériences effectuées au laboratoire a été réalisée avec de l'eau de mer artificielle dont la composition est standardisée par la norme ASTM D1141 (American Society for Testing Materials) (ASTM International, 1998). Cette norme comprend les dix principaux constituants de l'eau de mer et représente plus de 99% de la masse totale de sels (Tableau II-1).

Composition en sels de l'EDMA	Concentrations (g/L)	Concentrations (mol/L)
NaCl	24.545	0.420
MgCl ₂ , 6H ₂ O	11.101	0.0546
Na ₂ SO ₄	4.091	0.0288
CaCl ₂ , 2H ₂ O	1.544	0.0105
KCl	0.695	0.0093
NaHCO ₃	0.235	0.0028
<i>KBr*</i>	<i>0.101</i>	<i>0.0009</i>
<i>H₃BO₃*</i>	<i>0.027</i>	<i>0.0005</i>
<i>SrCl₂, 6H₂O*</i>	<i>0.042</i>	<i>0.00016</i>
<i>NaF*</i>	<i>0.003</i>	<i>0.00007</i>

Tableau II-1 : Composition de l'Eau De Mer Artificielle (EDMA) selon la norme ASTM D1141 (ASTM International, 1998). * pour les sels minoritaires non utilisés dans le cadre de cette thèse

Comme de nombreux auteurs, nous avons utilisé les 6 premiers composés du Tableau II-1 qui représentent près de 99.6% de la quantité totale normée (Barchiche, 2004 ; Deslouis *et al.*, 1998 ; Karoui *et al.*, 2010 ; Memet *et al.*, 2002 ; Zanibellato, 2016). Cette solution simplifiée d'eau de mer possède un comportement chimique et électrochimique identique à l'eau de mer normalisée ASTM D1141 (Touzain, 1996). Il paraît plausible que KBr, H₃BO₃, SrCl₂.6H₂O, NaF n'influent pas sur le principe de déposition calcomagnésienne au vu de leur très faible concentration, inférieure à 10⁻³ mol/L. La synthèse de l'eau de mer décrite par la norme implique plusieurs étapes. La première est la préparation de 3 solutions aux concentrations décrites ci-dessus : la solution A contenant NaCl et Na₂SO₄, la solution B avec MgCl₂.6H₂O et CaCl₂.2H₂O et la solution C comprenant KCl et NaHCO₃. La solution A est la solution principale dans laquelle est ajoutée la solution B puis la solution C. Enfin, le pH du mélange final est ajusté à 8,2 avec une solution de NaOH. La norme précise que la solution doit être préparée et le pH ajusté juste avant utilisation.

Les expériences de courtes durées (15 jours maximum) ont été réalisées dans des béchers de 2 litres d'eau de mer artificielle.

1.1.1.2. Eau de mer naturelle ou EDMN

J'ai réalisé des expériences *in situ* dans deux laboratoires déportés différents, un sur la côte atlantique française à La Rochelle et l'autre dans la zone pacifique sud en Nouvelle-Calédonie à Nouméa. Si la concentration en sels de ces deux eaux naturelles sont sensiblement les mêmes (Tableau II-2), leur turbidité et température moyennes respectives sont par contre très différentes. En effet, les côtes de la Nouvelle-Calédonie sont protégées du grand large de l'Océan Pacifique par une barrière de corail de plus de 1600 km de long. Cette protection lui procure plus 20000 km² de lagon d'une profondeur moyenne de 25 m (Oeil, 2009). Sa température moyenne varie entre 25°C en saison fraîche et 29°C en saison chaude. A La Rochelle, l'Océan Atlantique vient directement frapper les côtes et les températures varient de 11°C en hiver à 20°C en été. Par ailleurs, du côté de la côte atlantique, le site de l'expérimentation se situe dans les Pertuis Charentais, protégé par les îles d'Oléron et Ré. Les fonds marins et les côtes sont fortement envasés ce qui a pour conséquence de rendre l'eau très turbide.

en mg/L	Ca	K	Mg	Na	S	Zn
EDMN NC	427,89	325,21	1287,21	13814,70	1140,61	0,06
EDMN LR	413,18	293,48	1250,19	<i>n.a.</i>	976,74	0,00
EDMA	419,84	361,87	1333,58	11040,71	921,69	<i>n.d.</i>

Tableau II-2 : Analyses des Eaux de Mer Naturelles de Nouméa (EDMN NC), de La Rochelle (EDMN LR) et de l'Eau de Mer Artificielle (EDMA) en mg/L par spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (*n.a.* = non analysé, *n.d.* = non détecté)

A Nouméa, l'eau de mer a été prélevée dans l'anse Paddon (22° 15' 39.7" S, 166° 24' 14.5" E), près du site de l'ISEA (Figure II-1(a)). A La Rochelle, l'eau était prélevée directement à la plage de Besselue (46° 8' 0.7" N, 1° 8' 56.7" W), située entre Aytré et La Rochelle (Figure II-1(b)). Les prélèvements de La Rochelle ont été effectués de septembre à février 2014 et 2015, ceux de Nouméa ont été faits tout au long de l'année de 2015 à 2017.

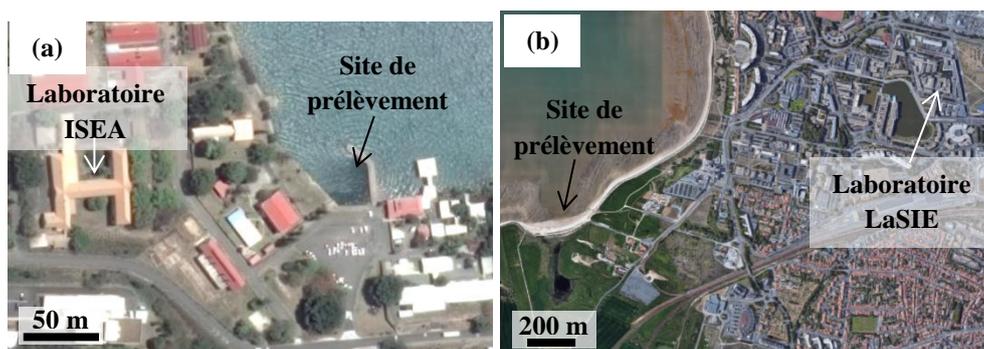


Figure II-1 : Sites de prélèvement de l'eau de mer naturelle à Nouméa (22° 15' 39.7" S, 166° 24' 14.5" E) (a) et à La Rochelle (46° 8' 0.7" N, 1° 8' 56.7" W) (b)

Les expériences de longues durées (supérieures à 15 jours) ont été réalisées dans des contenants de 5L à 15L avec de l'eau de mer naturelle.

1.1.1.3. Eau de mer contaminée

Pour les essais d'incorporation de contaminants dans le dépôt calcomagnésien, l'EDMA a été dopée avec des sels de chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou des sels de chlorure de plomb (PbCl_2).

Un délai de 24h de polarisation a été pratiqué avant dopage afin de permettre au dépôt de commencer à se former avant la contamination et ainsi éviter une éventuelle électrodéposition directe du nickel ou du plomb sur l'électrode de travail. En effet, l'application d'un courant électrique à travers une structure métallique plongée dans une solution contenant des métaux sous forme cationique va provoquer la formation d'un dépôt à la surface de la structure. C'est le principe de l'électrodéposition, qui vise à recouvrir un objet en métal d'une couche métallique. Le but est de le protéger contre la corrosion ou d'améliorer ses propriétés physiques de surface (zingage, nickelage, chromage, ...). Cette technique est aussi utilisée en orfèvrerie dans la reproduction ou l'ornementation d'objets (Gamburg et Zangari, 2011). Ce n'est pas ce que nous recherchons dans cette étude, nous souhaitons piéger les éléments métalliques dissous lors de la formation du dépôt calcomagnésien.

Il a été choisi d'ajouter dans l'EDMA des concentrations en nickel et en plomb très supérieures à celles mesurées typiquement dans le milieu naturel qui sont de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ (de 0.32 à 9 $\mu\text{g/L}$ pour le nickel, de 0.40 à 0.50 $\mu\text{g/L}$ pour le plomb, cf tableau I-2). Ce choix d'incorporer des concentrations supérieures aux conditions environnementales est essentiellement lié à la détection par analyse chimique de ces espèces dans le dépôt. La plus faible concentration utilisée pour le nickel et le plomb est la solubilité du métal dans l'EDMA, notée respectivement Ni_0 et Pb_0 . Ces concentrations Ni_0 et Pb_0 sont calculées à l'aide du logiciel VisualMinteq (Gustafsson, 2000) en faisant l'inventaire des espèces présentes dans l'EDMA. Des concentrations supérieures ont été ensuite utilisées, multiples de la valeur de la solubilité pour les deux espèces : $20 \times [\text{M}]$, $50 \times [\text{M}]$ et $100 \times [\text{M}]$, ($[\text{M}] \equiv \text{Ni}_0$ ou Pb_0), ce qui garantit de travailler avec des solutions saturées en nickel et plomb et donc éviter de vider le réservoir en contaminant (Tableau II-3).

		NiCl₂.6H₂O			
		Ni₀	Ni_{x20}	Ni_{x50}	Ni_{x100}
Concentrations en sel	mol/L	7.40x10 ⁻⁶	1.48x10 ⁻⁴	3.70x10 ⁻⁴	7.40x10 ⁻⁴
	mg/L	1.76	35.2	88.0	175.9
Masse de Ni en solution (2L)	mg	0.87	17.4	43.4	86.9

		PbCl₂			
		Pb₀	Pb_{x20}	Pb_{x50}	Pb_{x100}
Concentrations en sel	mol/L	2.05x10 ⁻⁷	4.10x10 ⁻⁶	1.03x10 ⁻⁵	2.05x10 ⁻⁵
	mg/L	0.06	1.14	2.85	5.70
Masse de Pb en solution (2L)	mg	0.08	1.70	4.25	8.49

Tableau II-3: concentrations en nickel et en plomb ajoutées dans l'eau de mer artificielle

1.1.2. Expériences in situ : les laboratoires déportés

Deux laboratoires déportés ont été mis en place, le premier dans le marais d'Angoulins à 10 km au sud de La Rochelle (Figure II-2). Il est positionné dans un des chenaux d'alimentation des fermes ostréicoles de la zone (46° 6' 30.8" N, 1° 7' 51.4 " W). Le second se situe à Nouméa, en Nouvelle-Calédonie, dans la baie industrielle de Numbo (22° 14' 38.3" S, 166° 24' 56.3" E) (Figure II-4).

1.1.2.1. Le laboratoire déporté d'Angoulins (La Rochelle)

L'élaboration de cette plateforme a été réalisée par l'équipe du laboratoire LaSIE de La Rochelle en 2015. Ce laboratoire comprenant 7 voies indépendantes permet un suivi du pH, de la température, de la turbidité et du niveau de l'eau pour l'étude en zone de marnage. Les données sont récupérées par GPRS (General Packet Radio Service).



Figure II-2 : vues aériennes du site de la plateforme expérimentale d'Angoulins

Les électrodes de travail sont constituées de grilles d'acier galvanisé fixées sur des cadres en PVC, boulonnés à des planches amovibles. Ces dernières sont alors intégrées à la structure en bois de la plateforme (Figure II-3). Des boîtiers relais permettent de brancher ou débrancher chaque électrode indépendamment. Toutes les électrodes de référence sont reliées à un boîtier sur lequel un voltmètre et une électrode de référence calibrée peuvent être connectés pour détecter une éventuelle dérive. Ce site a la particularité de subir des forts effets de marnage allant jusqu'à 4m lors des forts coefficients. Cet emplacement présente également un environnement très vaseux et avec beaucoup de matières en suspension provenant du fait qu'il est situé dans un chenal d'alimentation des fermes ostréicoles.

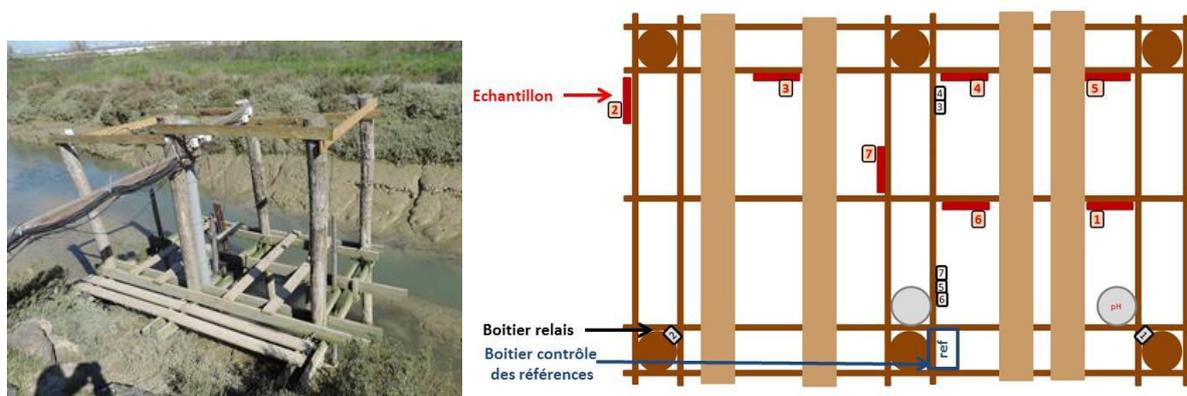


Figure II-3 : photos de la plateforme d'Angoulins et schéma du positionnement des électrodes métalliques sur la structure

1.1.2.2. Le laboratoire déporté de la baie de Numbo (Nouméa)

Ce laboratoire déporté a été développé et monté au sein de l'ISEA et installé fin 2016. Il comprend 6 voies indépendantes et les paramètres physico-chimiques suivis sont le pH, la conductivité et la concentration en dioxygène dissous. Le site et l'accès à l'électricité est mis à disposition par le Service des Phares et Balises de la Direction des Infrastructures, de la

Topographie et des Transports Terrestres (DITTT) du gouvernement de la Nouvelle-Calédonie. La proximité du site permet de récupérer les données manuellement.

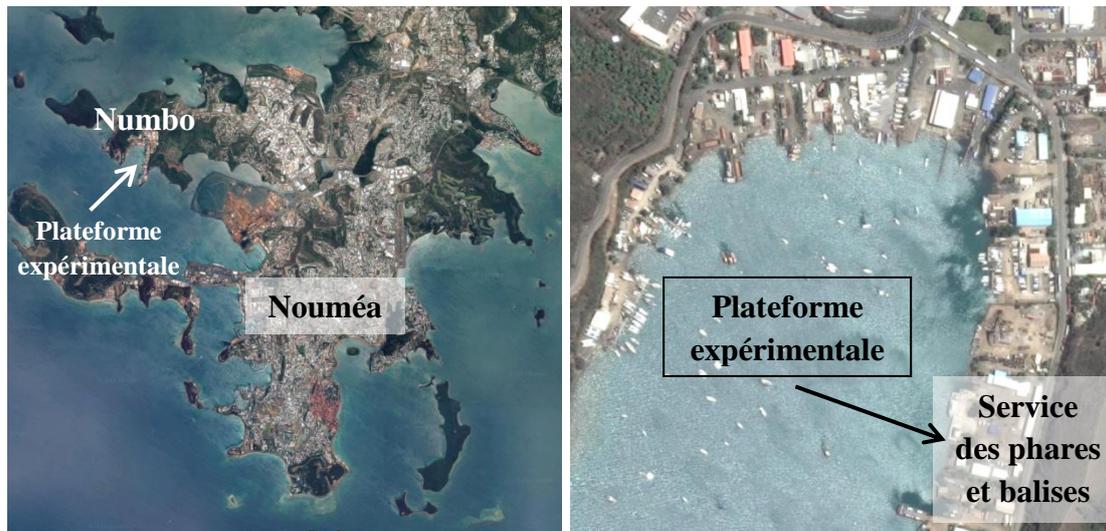


Figure II-4 : vues aériennes du site de la plateforme expérimentale de la baie de Numbo

Les électrodes métalliques sont fixées cette fois sur des cadres en bois et boulonnés à la structure en bois de la plateforme (Figure II-5). Comme à Angoulins, des boîtiers relais permettent de brancher ou débrancher chaque échantillon indépendamment et des électrodes de référence sont reliées à un boîtier sur lequel un voltmètre et une électrode de référence calibrée peuvent être connectés pour détecter une éventuelle dérive. Comme précisé précédemment, le lagon protège le site des effets de la marée. Au plus fort coefficient, le marnage n'est que de 1.5 m. Un des intérêts de ce site est qu'il a la particularité d'être situé dans une zone industrielle.



Figure II-5 : photo et schéma de la plateforme in situ de la baie de Numbo

1.2. Electrodes de travail

Suivant le type d'étude, différents types d'électrode métallique ont été utilisées. Pour les expériences menées au laboratoire, l'électrode de travail utilisée est un fil d'acier galvanisé de diamètre 1.5 mm issue d'une bobine achetée dans un magasin de bricolage (Figure II-6(a)). L'objectif était d'avoir une électrode bon marché au vu d'une utilisation à plus grande échelle,

facilement disponible en Nouvelle-Calédonie et stockable à long terme sans dégradation. Une résine époxy a été placée à une extrémité de l'électrode en acier galvanisé. Ceci permet de définir précisément la surface métallique en contact avec l'électrolyte, permettant ainsi de définir les paramètres électrochimiques avec le plus de précision possible. La longueur d'une électrode typique est d'environ 5 cm, soit $2.20 \pm 0.05 \text{ cm}^2$. L'autre extrémité de l'électrode a également été enrobée par une goutte de résine ou de vernis afin de limiter les effets de pointe et recouvrir l'acier mis à nu lors de la coupe du fil d'acier galvanisé (Figure II-6(b)). Avant chaque expérience, les électrodes sont dégraissées à l'éthanol, rincées à l'eau distillée et séchées à l'air.

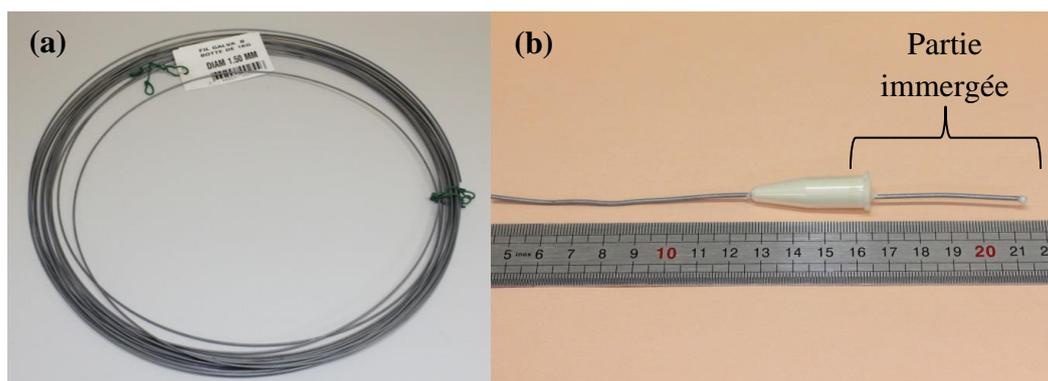


Figure II-6 : bobine de fil galvanisé commercial de diamètre 1.5 mm (a) et électrode de travail d'acier galvanisé (b)

Afin de comparer la formation du dépôt sur acier galvanisé sur acier et sur zinc, des électrodes cylindriques en zinc (pureté de plus de 99.99% et de diamètre $\phi = 5 \text{ mm}$) (Figure II-7(a)) et en acier E24 ($\phi = 15 \text{ mm}$) (Figure II-7(b)) ont été découpés. L'acier E24 est un alliage composé très majoritairement de fer à 98.2 %_m puis de manganèse (0.6 %_m), de cuivre (0.4 %_m), de silice (0.2 %_m), de carbone (0.1 %_m) et de chrome (0.1 %_m). Les électrodes ont une surface respective de 0.2 cm^2 et 1.8 cm^2 . Les connexions électriques ont été soudées puis enrobées de résine époxy afin d'assurer l'étanchéité de la liaison. Avant toute expérience, les électrodes sont polies au papier abrasif de carbure de silicium, du grade 80 jusqu'au grade 600 (granulométrie de $46 \mu\text{m}$ à $25 \mu\text{m}$) afin d'enlever toutes traces de produits de corrosion.

Enfin, pour les expériences menées *in situ* réalisées à La Rochelle, des électrodes taillées dans un grillage en acier galvanisé (maillage de 8 mm) ont été utilisées avec une surface métallique de 100 cm^2 (Figure II-7(c)). Pour celles effectuées à Nouméa, des électrodes de surface métallique de 200 cm^2 ont été taillées dans un grillage d'acier galvanisée (maillage de 6 mm) (Figure II-7(d)).

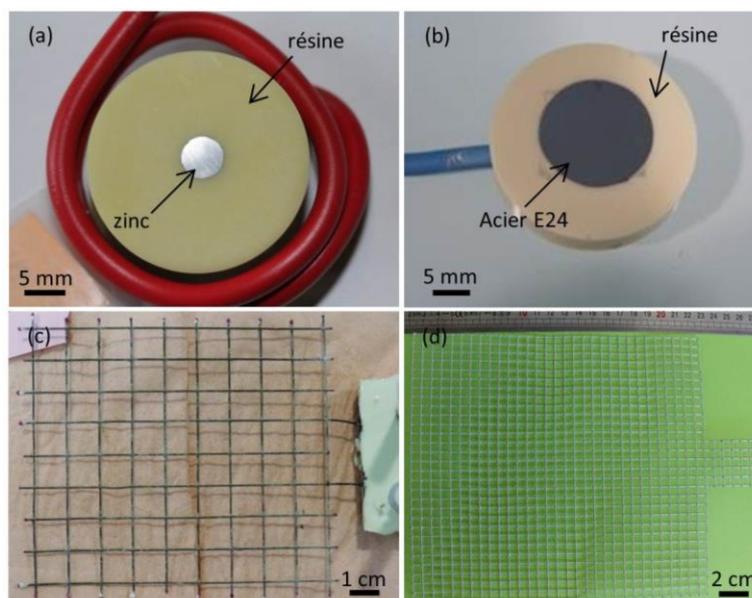


Figure II-7 : Photographies des électrodes de zinc pur (a), d'acier E24 (b) et de grillage en acier galvanisé (c) et (d) utilisées

1.3. Montage électrochimique

Dans les conditions expérimentales du laboratoire, un montage électrochimique classique à 3 électrodes a été réalisé (Figure II-8(a)). Celui-ci est composé d'une électrode de travail en acier galvanisé, d'une contre-électrode en titane platiné d'une surface métallique de 100 cm² et d'une électrode de référence Ag/AgCl eau de mer, pour laquelle la stabilité de la couche de AgCl est apportée par les ions chlorures présents dans l'eau de mer (+0.250 V/ESH¹). Les électrodes de référence sont ainsi fabriquées au laboratoire à partir d'un fil d'argent sur lequel on vient déposer électrochimiquement une couche d'AgCl stable. Avant et après chaque expérience, ces électrodes de référence sont contrôlées afin de repérer une éventuelle dérive du potentiel. Les mesures électrochimiques en laboratoire ont été réalisées pour la plupart avec un potentiostat VSP BioLogic. Certaines expériences à courant imposé ont été alimentées par un générateur de courant fabriqué au laboratoire et dans ce cas, des relevés manuels de la réponse en potentiel ont été effectués à l'aide d'un multimètre relié à une électrode de référence. Pour toutes les expériences, un agitateur magnétique comportant un barreau magnétique d'un centimètre a été utilisé avec une vitesse de rotation de 300 tr/min. Tous les potentiels seront exprimés par rapport à l'électrode de référence ECS (+0.248 V/ESH¹) et les densités de courant en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Afin d'éviter l'acidification du bain électrolytique lié à l'oxydation de l'ion chlorure en dichlore sur l'anode de titane (figure I-1, équation 8), on sépare les deux électrodes anode et cathode en les plongeant dans 2 demi-cellules. En effet, une baisse du pH de l'électrolyte ne permet pas d'être dans les conditions favorables à une précipitation calcomagnésienne. L'anode de platine était donc plongée dans une solution de NaCl à 30 g/L ou dans de l'eau de mer, les deux demi-cellules étaient reliées par un pont salin concentré en KCl pour assurer l'électroneutralité des solutions.

¹ : électrode ESH = Electrode Standard à Hydrogène, elle est l'électrode de référence absolue.

Les expériences avec EDMA ont été réalisées dans un laboratoire dont la température ambiante est contrôlée à 25°C. Quelques expériences à températures supérieures à 25°C ont été réalisées dans des béchers de 1L chauffés au bain marie. Un thermostat a permis de régler la température du bain chauffant d'une contenance d'environ 40L, de 30°C jusqu'à 50°C avec une précision de +/- 1°C (Figure II-8(b)).

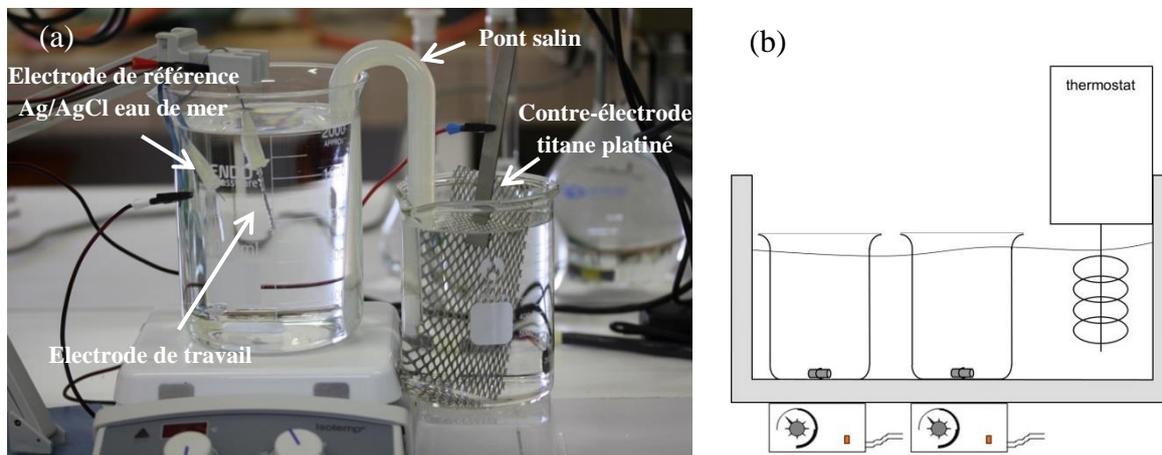


Figure II-8 : Montage expérimental en laboratoire à température ambiante (a), à température supérieure à 25°C (b)

Pour les expériences réalisées *in situ*, l'électrode de travail était entourée par deux contre-électrodes en titane platiné afin de limiter les effets de courant vagabond (Figure II-9). Dans ce cas, le pont salin n'est plus utile, l'agitation et le volume infini de l'électrolyte tamponnent le milieu.

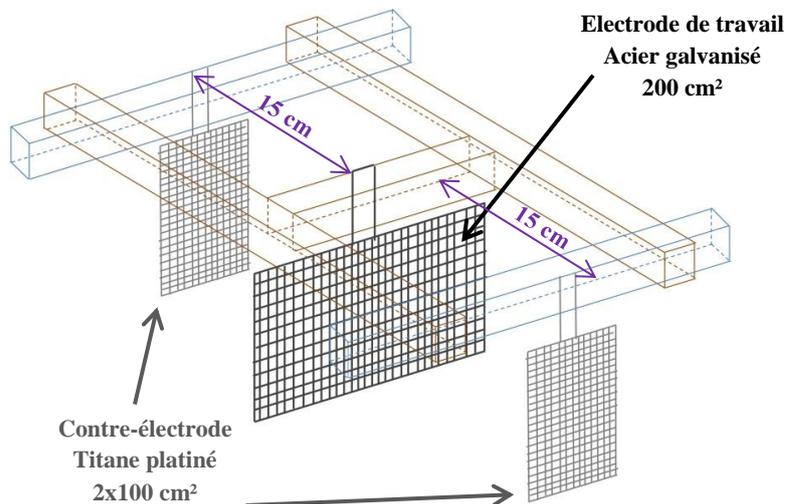


Figure II-9 : Montage expérimental au laboratoire déporté

1.4. Mesures électrochimiques

Elles ont été réalisées pour déterminer les cinétiques de formation du dépôt par chronoampérométrie ou pour former le dépôt en volume par chronopotentiométrie.

1.4.1. Chronoampérométrie

Ce type d'expérience mesure, à potentiel imposé, la réponse en courant en fonction du temps. Cette méthode donne une information sur la cinétique de formation du dépôt et une estimation du taux de recouvrement de la surface. En imposant une tension suffisamment cathodique pour atteindre le domaine de la réduction du dioxygène, les éléments présents dans l'eau de mer précipitent pour former le dépôt calcomagnésien. La surface active de l'électrode de travail diminue alors, à mesure que le dépôt se forme et croît. Ce dépôt étant isolant, il bloque la surface et le courant mesuré va donc diminuer au cours du temps. Par commodité, les courbes i/i_0 sont tracées avec i la densité de courant variable avec le temps et mesurée en mA/cm² et i_0 la première valeur de densité de courant mesurée à $t=0$. La quantité i/i_0 , sans dimension, est de valeur 1 en début d'expérience et tend vers zéro lorsque la surface de l'électrode est entièrement recouverte, puisque les réactions électrochimiques sont limitées à l'interface métal/solution. On a ainsi une idée de la cinétique de recouvrement de l'électrode suivant les conditions électrochimiques choisies, ainsi que du taux de recouvrement de l'électrode dans les cas où la valeur finale n'est pas nulle. A titre d'exemple, la Figure II-10 présente les courbes obtenues avec cette technique pour une électrode d'acier pour différents potentiels imposés (Barchiche *et al.*, 2004). Ce graphique met en évidence que le blocage est rapide et quasi-total pour les potentiels faiblement cathodiques ($I/I_0 \rightarrow 0$) et, plus long et moins efficace pour les potentiels plus cathodiques. A partir d'environ -1.2 V/ECS, la réduction de l'eau entraîne un dégagement de dihydrogène qui fragilise la couche et favorise la formation de brucite, moins bloquante. La valeur du courant final dépend ainsi de la nature du dépôt formé : l'aragonite précipite sous forme de cristaux bloquant la surface alors que la brucite précipite dans un premier temps sous forme de gel moins bloquant.

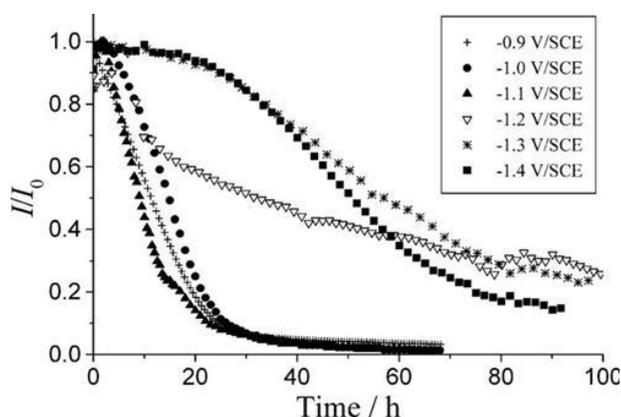


Figure II-10 : Courbes chronoampérométriques montrant l'influence du potentiel sur le blocage d'une électrode tournante d'acier à 600tr/min en EDMA, d'après Barchiche *et al.* (Barchiche *et al.*, 2004)

1.4.2. Chronopotentiométrie

Ce type d'expérience mesure, à courant imposé, la réponse en potentiel en fonction du temps. Cette fois-ci, on force les réactions électrochimiques. Le potentiel s'équilibre alors vers des valeurs cathodiques correspondant au domaine de réduction du solvant c'est-à-dire de l'eau (Figure II-11). Ce potentiel est -1.58V/ ECS sur électrode d'acier galvanisé à -300 μ A/cm². Le bullage de H₂ (équation 3, chapitre I) fragilise le dépôt formé jusqu'à le briser parfois (Figure II-11), la surface métallique n'est alors plus isolée et les réactions à l'interface se poursuivent,

ce qui permet une croissance en volume de dépôt. Une courbe typique est représentée en Figure II-11.

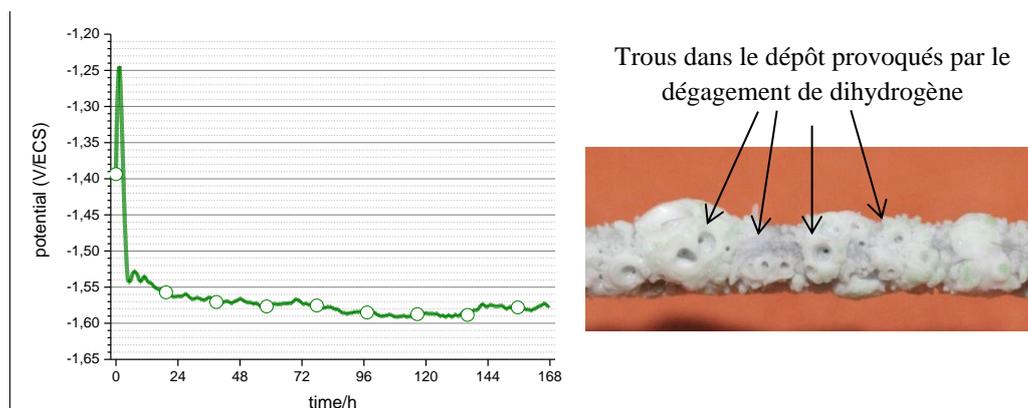


Figure II-11 : exemple de courbe chronopotentiométrie obtenue à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sur acier galvanisé en eau de mer artificielle pendant 7 jours et photographie illustrant les défauts que provoquent le dégagement de dihydrogène dans le dépôt calcomagnésien

Afin de se retrouver dans le domaine cathodique, toutes les densités de courant imposées sont négatives. On comparera par la suite les valeurs absolues de celles-ci. Par exemple, une densité de courant de $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sera dite plus élevée qu'une densité de courant de $-150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

2. Techniques de caractérisation

La formation du dépôt terminée, les échantillons séchés ont été analysés par Diffraction des Rayons X (DRX), par μ -spectroscopie Raman, par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à des analyses élémentaires par perte d'énergie EDS et par analyse chimique : spectrométrie à plasma à couplage inductif à émission (ICP-OES ou ICP-MS) ou spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

2.1. Analyses de surface du dépôt

Différentes techniques d'analyse de la surface des échantillons et du dépôt calcomagnésien ont été utilisées pour obtenir des informations les plus complètes possibles quant à la répartition des éléments.

2.1.1. Spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence est une méthode spectroscopique d'émission non destructive basée sur l'état électronique des espèces étudiées. Cette technique permet d'effectuer rapidement une analyse élémentaire des éléments "lourds" (dont le poids atomique est supérieur au fluor en général) mais ne donne aucune information sur la structure cristallographique des phases présentes.

Le principe de la fluorescence X est le suivant : un électron des couches internes est excité vers des couches externes par un photon du rayonnement incident, laissant une place vacante. Un électron d'un niveau supérieur se désexcite pour occuper cette place libre en émettant une

énergie caractéristique (raie K ou L), propre à chaque atome. Cette technique permet de détecter les éléments du sodium à l'uranium avec une précision d'environ 10 ppm selon les éléments analysés. Les échantillons sont positionnés sur une platine mobile de grande dimension et la mise au point est réalisée par l'intermédiaire de deux caméras optiques (x10 et x100). Le temps d'accumulation est fixé de façon à atteindre un signal suffisant (1 million de coups) pour assurer une bonne déconvolution des pics caractéristiques des éléments détectés. (Despujols, 2000)

Dans notre cas, cette technique d'analyse n'a été utilisée que ponctuellement à l'aide d'un Bruker M4 Tornado avec une source Rhodium, équipé d'une pompe à vide permettant de travailler à une pression de 20mbar et calibré à 35 kV et 160 μ A. La zone d'analyse, liée à la dimension du faisceau, est de 25 à 30 μm^2 avec une profondeur de pénétration qui dépend du matériau et des conditions d'analyses (courant et tension). Ces analyses ont été effectuées au laboratoire LaSIE de l'université de la Rochelle par Christelle Rébéré, technicienne du laboratoire.

2.1.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage donne une image de la distribution des éléments à la surface de l'échantillon observé. En effet, sous l'impact d'un faible faisceau d'électrons, les réponses obtenues permettent d'obtenir des images liées à la topographie et à la composition de l'échantillon. Le pouvoir de résolution de ce type d'appareil varie entre 3 et 10 nm et il permet d'avoir un grandissement de 10000 à 40000.

L'interaction entre l'échantillon et le faisceau d'électrons conduit à différentes émissions. Deux types d'émissions sont utilisées/observées :

- **L'émission des électrons secondaires (SE)** résultant soit des électrons primaires très fortement ralentis par des chocs inélastiques soit plus généralement d'éjection d'électrons arrachés aux atomes par ionisation. Ce type d'émission permet d'avoir une image du relief de l'échantillon observé (Figure II-12(a)) (Ruste, 2013)
- **L'émission des électrons rétrodiffusés (BSE)** est constituée d'électrons primaires qui ont subi un certain nombre de chocs élastiques ou quasi-élastiques avec les noyaux atomiques. Leur énergie est proche de l'énergie initiale du faisceau. Ces électrons rétrodiffusés sont fortement liés au numéro atomique des atomes atteints par le faisceau. Plus le numéro atomique est grand, plus l'énergie d'émission sera grande et plus l'image obtenue sera claire (Figure II-12(b)). (Ruste, 2013). Ce type d'émission permet d'avoir une image des différents éléments présents dans l'échantillon observé.

L'analyse de surface d'un dépôt calcomagnésien montre qu'en mode SE (Figure II-12(a)), les grains blancs ne sont pas intégrés dans la matrice "grise" mais simplement déposés dessus. Alors qu'en mode BSE (Figure II-12(b)), on ne voit pas le relief de la surface étudiée mais le fait que les grains ne sont pas de même composition que la matrice. On peut même affirmer par la nuance de gris que ces grains sont constitués d'un matériau de numéro atomique supérieur à celui de la matrice. Ici les grains sont à base de calcium (numéro atomique = 20) et la matrice à base de magnésium (numéro atomique = 12).

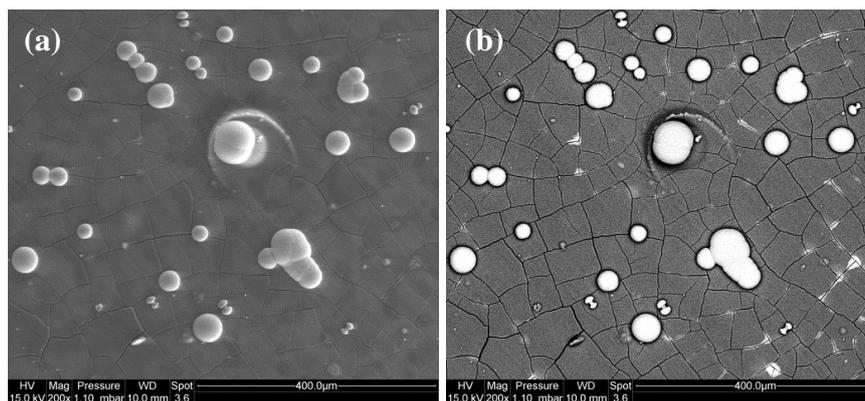


Figure II-12 : Images MEB de la surface d'un dépôt calomagnésien en mode SE : électrons secondaires (a) et en mode BSE : électrons rétrodiffusés (b)

Lors de l'ionisation des atomes par les électrons incidents, des rayons X vont être émis et sont caractéristiques de chaque élément chimique. L'analyse de ce rayonnement X, appelée spectrométrie dispersive en énergie (EDS), permet de donner des informations qualitatives de la composition chimique sur les premiers micromètres ($<5 \mu\text{m}$) d'une surface analysée de quelques μm^2 de l'échantillon.

Les analyses MEB ont conduites avec un JEOL JSM IT 300 LV. Les images ont été réalisées sous haut vide et avec une source alimentée entre 5 et 15 kV. Le travail en tension basse permet d'éviter les phénomènes de charge sur le dépôt qui est très peu conducteur. Les analyses EDS sont réalisées à l'aide logiciel Aztec.

2.1.3. Micro-spectroscopie Raman

La micro-spectroscopie Raman, ou μ -spectroscopie, permet de caractériser la composition moléculaire d'un échantillon. Cette technique a pour avantage d'être non destructrice, rapide et de faire une analyse qualitative localisée, la surface analysée étant de quelques μm^2 . La différence entre l'analyse EDS faite avec le MEB et la μ -spectroscopie Raman est que l'EDS nous donne une information sur les atomes présents alors que le raman nous donne une information sur les liaisons entre atomes.

Une radiation électromagnétique incidente peut être, après interaction avec la matière, soit absorbée, soit transmise, soit diffusée par l'échantillon. Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même longueur d'onde que le rayonnement incident et compose ainsi la diffusion Rayleigh (choc élastique) d'énergie $h\nu$ avec $h =$ la constante de Planck $= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ et $\nu =$ fréquence du laser incident. Une autre partie du rayonnement diffusé possède une longueur d'onde différente, correspondant à un niveau d'énergie vibrationnel différent du rayonnement incident, ce sont ceux qui correspondent à l'effet Raman (choc inélastique) (Figure II-13(a)). Cette énergie peut être inférieure au rayonnement incident $h(\nu-\nu_v)$ appelé diffusion raman stokes ou supérieure $h(\nu+\nu_v)$ appelé diffusion raman anti-stokes (Figure II-13(b)) avec ν_v la fréquence de vibration du phonon.

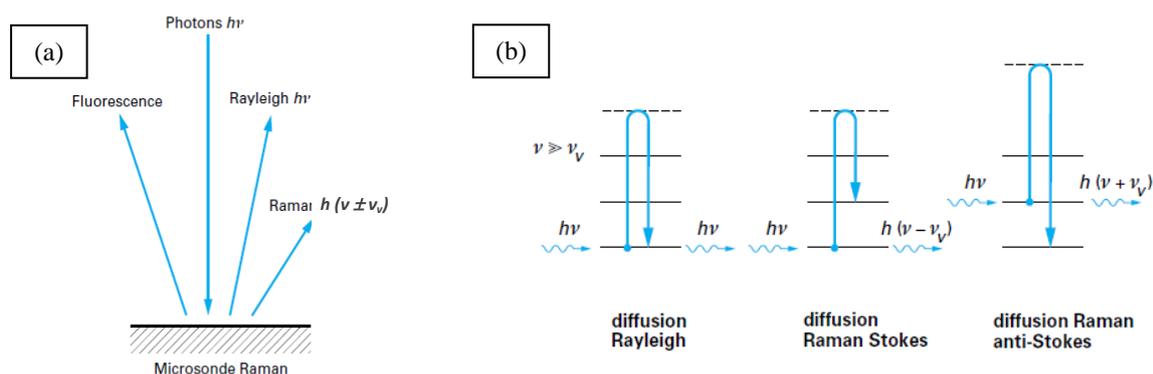


Figure II-13 : Schémas représentatifs de la diffusion des photons utilisée pour le principe de la spectroscopie Raman avec h = constante de Planck, ν = fréquence du laser incident et ν_v = fréquence de vibration du phonon (Barbillat *et al.*, 1999)

Le spectromètre Raman utilisé Jobin Yvon High Resolution (LabRAM HR) est équipé d'un microscope Olympus BX 41 confocal équipé d'un objectif x 50 et utilise un capteur CCD (Charge-Coupled Device) refroidi par effet Peltier. Le rôle du capteur est de transformer les photons captés en un signal électrique. La zone sondée est d'environ $3 \mu\text{m}$ de diamètre. La plage de fréquences pour l'analyse du carbonate de calcium et de la brucite a été définie de 100 à 1300 cm^{-1} et de 3200 à 3800 cm^{-1} . La lumière incidente est produite par un laser He-Ne ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$). La résolution spectrale de l'appareillage est de 0.5 cm^{-1} . La profondeur analysée est inférieure à $2 \mu\text{m}$.

2.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet de détecter les phases cristallisées et d'en déterminer leur nature. En effet, le dépôt est préalablement broyé jusqu'à obtention d'une fine poudre. Les dépôts calcomagnésiens étudiés sont alors grattés et détachés de leur tige métallique puis broyés finement avant de les passer au DRX comme le montre la Figure II-14.



Figure II-14 : photographies des différentes étapes du broyage

L'analyse des diffractogrammes donne la nature des phases cristallines présentes dans le dépôt et l'utilisation du logiciel MAUD nous renseigne sur le pourcentage massique moyen des phases minérales détectées dans l'ensemble de l'échantillon.

2.2.1. Généralités sur la diffraction des rayons X

Cette méthode est basée sur l'interaction entre un rayonnement électromagnétique incident (rayons X) et la matière. Les rayons X sont diffusés par la matière dans toutes les directions,

mais certains faisceaux vont interférer entre eux, engendrant des intensités maximum dans certaines directions caractéristiques de la structure cristalline du matériau, on parle alors de phénomène de diffraction.

Le principe de diffraction des rayons X est décrit par la loi de diffraction de Bragg (Figure II-15), selon laquelle les rayons parallèles du faisceau généré par la source arrivent à la surface de l'échantillon sous un angle incidence de Bragg θ . Ce faisceau est réfléchi ensuite sous le même angle sur une famille de plans réticulaires $\{hkl\}$ (h , k et l étant les indices de Miller) de distance réticulaire d_{hkl} . La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs vaut $2d_{hkl} \cdot \sin\theta$ et se généralise pour une interférence additive selon la loi de Bragg (Aronica et Jeanneau, 2009):

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Avec : d_{hkl} : distance interréticulaire entre les plans (hkl) du réseau cristallin
 θ : angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon
 n : ordre de diffraction (généralement pris égal à 1)
 λ : longueur d'onde du rayonnement X incident

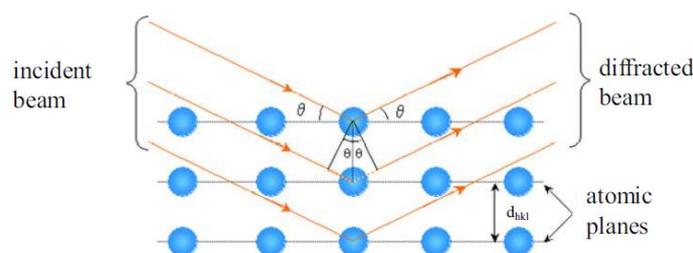


Figure II-15 : représentation de la loi de Bragg. θ représente l'angle d'incidence des rayons X et d_{hkl} la distance inter-réticulaire entre les plans du réseau cristallin (Chateigner, 2010).

Les analyses ont été effectuées avec un diffractomètre Inel C120 équipé d'un détecteur courbe (Figure II-16). La source de rayonnement est du cobalt ($\lambda = 1.790 \text{ \AA}$) et est alimentée sous 30 kV et 30 mA. Le détecteur courbe est conçu pour mesurer une plage de 120° . L'acquisition a été réalisée avec un angle d'incidence constant de 5° pendant 60 minutes. Le porte échantillon est tournant afin de limiter d'éventuels effets d'orientation préférentielle dûs au compactage de la poudre à analyser.

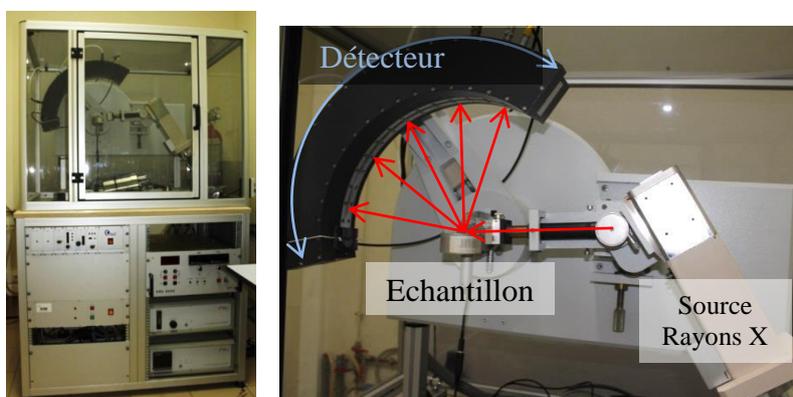


Figure II-16 : Photographies du diffractomètre Inel C120

La nature des phases minérales est identifiée à l'aide du logiciel Match par comparaison avec les diffractogrammes de la base de données ICDD PDF-2 (Centre International des Données de Diffraction).

Le logiciel open source MAUD (Material Analysis Using Diffraction) nous a enfin permis de déterminer la proportion des différentes phases présentes dans le dépôt par affinement de Rietveld.

2.2.2. Affinement de Rietveld – logiciel MAUD

La description du principe général de la méthode d'affinement par le logiciel MAUD est inspirée du livre Combined Analysis de Daniel Chateigner, co-fondateur du logiciel MAUD et de la thèse de C. Krauss, encadrée par ce dernier (Chateigner, 2010 ; Krauss, 2009).

2.2.2.1. Principe général

Afin d'extraire l'information des pics de diffraction, la méthode de Rietveld analyse le diagramme mesuré dans son intégralité. L'affinement d'un modèle de structure se base alors sur sa capacité à reproduire l'ensemble du diagramme expérimental. L'optimisation du modèle prend en compte simultanément l'ensemble de tous les facteurs affectant la mesure du diagramme, soit la ou les phases avec leur structure cristalline propre, les effets de l'optique de diffraction, les facteurs instrumentaux ainsi que d'autres caractéristiques de l'échantillon. Par ce biais, au cours de la procédure d'affinement, une interaction permanente aura lieu entre nos connaissances a priori sur la structure et l'attribution des profils d'intensités individuelles qui se chevauchent partiellement ou totalement. La méthode va chercher à minimiser le terme M qui représente la différence entre les pics observés y_{i0} et ceux calculés y_{ic} sur le principe des moindres carrés :

$$M = \sum_i \frac{1}{y_{ic}} (y_{i0} - y_{ic})^2$$

La méthode de Rietveld modélise le diagramme de diffraction par l'expression suivante :

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_{\phi=1}^{N_{\phi}} S_{\phi} \sum_{k=K1}^K j_{\phi k} Lp_{\phi k} P_{\phi k} |F_{\phi k}^2| \Omega_{i\phi k}$$

où:

- S_{ϕ} est un facteur d'échelle proportionnel au volume de chaque phase Φ dans l'échantillon. Ce terme permet d'obtenir l'information sur le pourcentage de chaque phase dans le matériau étudié.
- $j_{\phi k}$ est le facteur de multiplicité de chaque pic pour une phase Φ .
- $Lp_{\phi k}$ est le facteur de Lorentz et/ou de polarisation.
- $P_{\phi k}$ est le facteur d'orientation préférentielle
- $F_{\phi k}^2$ est le facteur de structure de la phase Φ
- $\Omega_{i\phi k}$ est la fonction de profil de chaque pic k de la phase Φ qui inclut les élargissements des raies dus à l'instrument et à la géométrie de diffraction utilisée.
- y_{ib} représente le bruit de fond. Il peut être approximé dans le logiciel MAUD par une fonction polynomiale proposant différents paramètres d'ajustement.

Le logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction) utilise l'analyse combinée des diffractogrammes c'est-à-dire qu'il va combiner plusieurs affinements jouant les uns sur les autres. Les paramètres qui vont interagir sont la fraction volumique de chaque phase, la maille cristalline de chaque phase, les positions atomiques dans la maille, les microdéformations et la texture.

2.2.2.2. Utilisation du logiciel MAUD

Après avoir calibré le logiciel suivant les configurations du diffractomètre utilisé (la source des rayons X, le type de détecteur. etc ...), la modélisation des diffractogrammes peut commencer. Il n'est pas conseillé de relâcher tous les paramètres en même temps mais commencer par ceux les plus influençant :

- Affinement de l'intensité incidente. du bruit de fond et du décalage systématique en 2Θ
- + paramètres de mailles des phases présentes
- + texture
- + fraction volumique des phases présentes
- + positions atomiques

Les phases de référence ont été obtenues à partir de la base libre C.O.D (Crystallographic Open Database).

2.2.2.3. Facteurs de fiabilité

Différents facteurs de fiabilité sont intégrés dans le logiciel afin de contrôler la qualité des affinements Rietveld. Ces facteurs sont construits de manière à pouvoir obtenir une comparaison statistique entre les modèles calculés et la mesure. Durant cette étude. les facteurs systématiquement contrôlés pour la quantification des phases sont les suivants :

Le facteur $R_{\omega p}$ qui compare le modèle calculé (y_{i_c}) et la mesure (y_{i_o}) pondérés par le poids statistique de l'intensité observée y_{i_o} au $i^{\text{ème}}$ point mesuré ($w_{i_o} = \frac{1}{y_{i_o}}$). Pour un bon affinement, il doit s'approcher de 12. dans cette étude il sera systématiquement inférieur à 15.

$$R_{\text{weighted profile}}: R_{\omega p} = \sqrt{\frac{\sum_i w_{i_o} (y_{i_o} - y_{i_c})^2}{\sum_i w_{i_o} y_i^2}}$$

Afin de contrôler la qualité de l'affinement, le facteur R_{exp} permet d'avoir un indice sur le meilleur affinement possible en fonction des mesures et de l'affinement appliqué:

$$R_{\text{expected}}: R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_{i_o} y_i^2}}$$

où N est le nombre d'informations (y_i) utilisées. P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes appliquées entre les différents paramètres.

Enfin, l'estimateur le plus utilisé pour quantifier la valeur de l'affinement Rietveld est le facteur χ^2 (*Goodness of Fit*) défini par la relation :

$$\chi^2 = \sqrt{\frac{\sum_i w_{i_o} (y_{i_o} - y_{i_c} - y_{i_b})^2}{N - P + C}} = \left(\frac{R_{op}}{R_{exp}} \right)^2$$

La valeur de χ^2 peut atteindre la valeur 1 pour un affinement parfait, mais dans nos conditions expérimentales, cette valeur est comprise en général entre 1 et 2. A noter que dans le logiciel MAUD, ce facteur est noté **sig**.

2.3. Composition chimique

L'analyse quantitative des éléments chimiques présents dans le dépôt calcomagnésien, en particulier le nickel et le plomb, a été réalisée après broyage et dissolution acide du dépôt. Pour toutes les analyses chimiques, après broyage, 20 mg de poudre de dépôt sont dissous dans 10 mL de solution aqueuse à 10% préparée à partir d'acide nitrique à 65% de qualité analytique.

2.3.1. Spectroscopie à plasma à couplage inductif

La spectroscopie à plasma à couplage inductif (ICP) est une méthode d'analyse multi-élémentaire. Le principe est que l'échantillon liquide est aspiré et envoyé vers le nébuliseur (Figure II-17). Après nébulisation grâce à un flux d'argon, l'échantillon sous forme de très fines gouttelettes, est atomisé et ionisé dans une torche à plasma. Les atomes/ions gazeux sont ensuite injectés dans l'analyseur. Deux techniques ont été utilisées durant cette thèse : la spectrométrie d'émission optique et la spectrométrie de masse, ces deux techniques correspondant à deux modes de détection après la torche à plasma.

2.3.1.1. Spectrométrie d'émission optique (ICP-OES pour Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry)

Le signal analysé est l'émission de radiations lumineuses émises par une population d'atomes/ions à l'état vapeur et excités dans le plasma. Le retour à l'état fondamental des atomes et ions s'accompagne d'une émission de photons dont l'énergie, et donc la longueur d'onde, est caractéristique d'un élément donné. Un spectromètre UV-visible mesure simultanément l'ensemble des photons émis aux différentes longueurs d'ondes, par relaxation des éléments excités ou ionisés. La longueur d'onde permet ainsi d'identifier les éléments présents dans le plasma, et l'intensité du rayonnement dépend du nombre d'ions/atomes et donc de la quantité initiale de l'élément correspondant dans l'échantillon liquide.

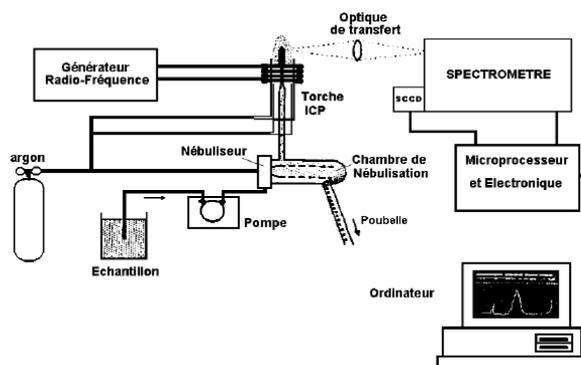


Figure II-17 : Schéma d'un spectromètre atomique plasma à couplage inductif - spectrométrie d'émission optique (ICP OES)

Cette technique permet d'obtenir une analyse chimique élémentaire rapide dans une solution avec une sensibilité de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ avec des limites de détection présentées dans le Tableau II-4. Le spectromètre utilisé est un Varian 730ES, avec une source d'excitation par torche à plasma alimentée par un flux d'argon. L'étalonnage est réalisé à partir de solutions standards commerciales de 0 à 50 mg/L . Les longueurs d'onde utilisées pour l'analyse du calcium, magnésium, nickel et plomb sont données dans le Tableau II-4. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire des Moyens Analytiques de l'IRD de la Nouvelle Calédonie par Monika Le Mestre, technicienne de recherche de l'ISEA.

	Ca	Mg	Ni	Pb
Limite instrumentale de détection (LID)	2.128 $\mu\text{g/L}$	1.922 $\mu\text{g/L}$	0.492 $\mu\text{g/L}$	2.650 $\mu\text{g/L}$
Longueur d'onde d'analyse	317.933	285.213	216.555	220.353

Tableau II-4 : limite instrumentale de détection (LID) et longueur d'onde d'analyse pour les mesures du calcium, magnésium, nickel et plomb

2.3.1.2. Spectrométrie de masse (ICP-MS pour Inductively Coupled Plasma-Optical Mass Spectrometry)

Alors que pour l'ICP-OES, c'est l'intensité des radiations lumineuses émises à des longueurs d'ondes données qui sont utilisées pour qualifier et quantifier un élément, l'ICP-MS utilise les impacts des ions séparés en fonction de leur masse et de leur charge. Les ions produits dans la torche sont transférés vers le détecteur via un système de cônes, de lentilles et de multipôles maintenus à des pressions très faibles à l'aide d'un système de pompage différentiel. Les ions sont ensuite envoyés vers un filtre qui les sépare selon leur rapport masse sur charge (m/Z). Ce filtre consiste en quatre électrodes en forme de tiges s'étendant dans l'axe z et assemblées en une configuration carrée. Cette configuration des tiges est appelée quadripôle (Skoog *et al.*, 1998). Un détecteur reçoit alors un signal proportionnel à la concentration en ions donc proportionnel à la quantité de l'élément correspondant dans la solution.

L'ICP-MS a été utilisé pour quantifier des éléments métalliques incorporés dans les dépôts formés *in situ* dans l'eau de mer naturelle, la sensibilité de l'appareil étant 1000 fois

supérieure à celle de l'ICP-OES comme le montre les limites de détection de l'appareil pour les éléments analysés (Tableau II-5).

Le spectromètre utilisé est un Perkin Elmer NexION 350x, avec une source d'excitation par torche à plasma alimentée par un flux d'argon. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire des Moyens Analytiques de l'IRD de la Nouvelle Calédonie par Léocadie Jamet, responsable adjointe du laboratoire.

	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
Limite instrumentale de détection (LID)	15 ng/L	35 ng/L	65 ng/L	40 ng/L	25 ng/L	33 ng/L

Tableau II-5: limite instrumentale de détection (LID) pour les mesures du chrome, cuivre, fer, nickel, plomb et zinc

2.3.2. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

Les techniques de spectroscopie d'absorption atomique (SAA) reposent sur la mesure de l'absorption d'un rayonnement de longueur d'onde donné par un élément, le faisant quitter son état fondamental vers un état excité. La quantité d'énergie lumineuse absorbée est alors proportionnelle au nombre d'atomes dans le trajet optique ce qui permet de quantifier la proportion de cet élément dans un échantillon donné. Le spectromètre se compose d'une source lumineuse qui émet un rayonnement à une longueur d'onde spécifique de l'élément à analyser. La source de lumière communément utilisée avec la technique d'absorption atomique est la lampe à cathode creuse. Généralement, chaque lampe est dédiée à l'analyse d'un seul élément, bien que dans certains cas, certains éléments peuvent être combinés dans une seule lampe. C'est donc une technique d'analyse mono-élémentaire. La solution à analyser est aspirée vers un nébuliseur puis les fines gouttelettes sont entraînées dans le brûleur (si atomisation de flamme) ou vers le four (si atomisation électrothermique). Dans la flamme ou dans le four, l'échantillon est atomisé. Les ions en solution sont désolvatés, puis les composés solides sont liquéfiés et vaporisés avant d'être atomisés. Les atomes produits sont excités par la lumière incidente produite par la lampe. Un monochromateur sélectionne la longueur d'onde utilisée pour la mesure. Enfin, un détecteur mesure la lumière transmise pour en déduire la quantité de lumière absorbée par les atomes libres (Figure II-18). (Agilent Technologies, 2016)

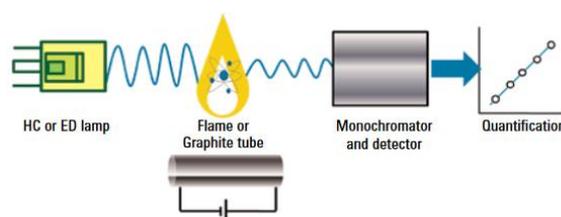


Figure II-18 : schéma représentatif de la spectroscopie d'absorption atomique en mode flamme

Le SAA utilisé est un modèle AA800/AS800 de PERKIN-ELMER. Les analyses ont été faites en mode flamme. L'appareil donne des concentrations de l'ordre du mg/L. Ces analyses ont été réalisées à l'Institut des Sciences Exactes et Appliquées de l'université de la Nouvelle Calédonie par Monika Lemestre, technicienne de recherche de l'ISEA.

Références

- Agilent Technologies. (2016). *Fundamentals de la Spectroscopie atomique : Hardware*.
- Aronica, C. et Jeanneau, E. (2009). *Diffraction des rayons X - Techniques et études des structures cristallines*. Culture Sciences Physique. Récupéré le 15 mai 2017 de <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>
- ASTM International. (1998). *Standard for the Preparation of Substitute Ocean Water. D 1141 - 98 (reapproved 2003)*. <https://doi.org/10.1520/D1141-98R13>
- Barbillat, J., Bougeard, D., Buntinx, G., et al. (1999). Spectrométrie Raman. *Techniques de l'Ingénieur, TIB586DUO*(p2865).
- Barchiche, C. (2004). *Caractérisation et cinétique de formation des dépôts calcomagnésiens sur acier en eau de mer artificielle*. Thèse de l'Université de La Rochelle.
- Barchiche, C., Deslouis, C., Gil, O., et al. (2004). Characterisation of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature. *Electrochimica Acta*, 49(17–18), 2833- 2839.
- Chateigner, D. (2010). *Combined analysis* (John Wiley). London : ISTE.
- Deslouis, C., Festy, D., Gil, O., et al. (1998). Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques : I. Deposit of CaCO₃ without Mg(OH)₂. *Electrochimica Acta*, 43(12-13), 1891-1901.
- Despujols, J. (2000). Spectrométrie d'émission des rayons X. Fluorescence X. *Techniques de l'Ingénieur, P2* 695.
- Gamburg, Y. D. et Zangari, G. (2011). *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. New York : Springer Science & Business Media.
- Gustafsson, J. P. (2000). Visual Minteq. KTH : Sweden.
- Karoui, H., Tlili, M. M., Riffault, B., et al. (2010). Influence of clay suspensions on the precipitation of CaCO₃ in seawater. *Crystal Research and Technology*, 45(3), 259- 266.
- Krauss, C. (2009). *Couches polycristallines orientées d'aragonite biomimétique, synthétisées par voie électrochimique*. Thèse de l'Université de Caen.
- Memet, J. B., Girault, P., Sabot, R., et al. (2002). Electrochemical impedance spectroscopy of a free-standing oxide film. *Electrochimica Acta*, 47, 1043-1053.
- Oeil. (2009). *Observatoire de l'environnement de Nouvelle Calédonie*. Récupéré le 5 mai 2017 de <http://www.oeil.nc>
- Ruste, J. (2013). Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement. *Techniques de l'Ingénieur, P* 865, 1-19.
- Skoog, D. A., Holler, J. F. et Crouch, S. R. (1998). *Principles of Instrumental Analysis - sixth edition*. [s.l.] : Thomson.

- Touzain, S. (1996). *Etude de la structure des dépôts calcomagnésiens sur acier en eau de mer artificielle*. Thèse de l'Université de La Rochelle.
- Zanibellato, A. (2016). *Synthèse et études physico-chimiques d'un agglomérat calcomagnésien formé sur acier en milieu marin : un éco-matériau pour la protection du littoral*. Thèse de l'Université de La Rochelle.

Chapitre III :

Le dépôt calcomagnésien sur acier galvanisé

1. CARACTERISATION DE L'ACIER GALVANISE	- 76 -
1.1. GENERALITES SUR LA GALVANISATION	- 76 -
1.2. ANALYSES DU REVETEMENT	- 77 -
1.2.1. Estimation de l'épaisseur de la couche	- 77 -
1.2.2. Analyse de sa composition	- 78 -
2. L'ACIER GALVANISE, UN SUBSTRAT COMPLEXE	- 79 -
2.1. ETUDE ELECTROCHIMIQUE PRELIMINAIRE	- 79 -
2.2. FORMATION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN PAR POTENTIEL IMPOSE.....	- 81 -
2.3. FORMATION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN PAR COURANT IMPOSE – COMPARAISON AVEC L'ACIER ET LE ZINC	- 83 -
2.4. FORMATION D'UN DEPOT CALCOMAGNESIEN SUR UNE ELECTRODE BI-METALLIQUE ACIER/ZINC	- 86 -
3. INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT ET DU TEMPS SUR LA COMPOSITION DU DEPOT	- 89 -
3.1. INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT SUR LA COMPOSITION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN SUR ACIER GALVANISE	- 90 -
3.2. INFLUENCE DU TEMPS ET COMPARAISON AVEC L'ACIER	- 92 -
4. INFLUENCE DU MILIEU ENVIRONNANT SUR L'ASPECT ET LA COMPOSITION DU DEPOT	- 93 -
5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DU MILIEU	- 95 -
5.1. COURBES DE POLARISATION	- 96 -
5.2. FORMATION DU DEPOT CALCOMAGNESIEN PAR COURANT IMPOSE.....	- 96 -
5.2.1. Suivis potentiométriques	- 96 -
5.2.2. Analyse surfacique des dépôts calcomagnésiens obtenus.....	- 97 -
5.2.3. Analyse globale par DRX des dépôts	- 100 -
5.2.4. Discussion sur l'effet de la température	- 101 -
6. SYNTHESE.....	- 102 -
REFERENCES	- 103 -

Avant d'explorer les capacités du dépôt calcomagnésien comme outil de décontamination, il est important de connaître son comportement sur acier galvanisé (formation, composition et influence du milieu). Ce chapitre III va donc se concentrer sur l'étude du dépôt calcomagnésien sur acier galvanisé en eau de mer suivant différents paramètres. L'acier galvanisé étant composé d'un substrat en acier recouvert d'une couche de zinc assurant une protection contre la corrosion, la connaissance des comportements électrochimiques du zinc et de l'acier purs est nécessaire pour interpréter les résultats obtenus avec l'acier galvanisé. Des comparaisons entre ces trois métaux seront donc effectuées afin de comprendre les comportements de notre matériau d'étude.

1. Caractérisation de l'acier galvanisé

1.1. Généralités sur la galvanisation

La galvanisation d'un acier consiste à l'enrober d'une fine couche de zinc. Cette couche lui procure une protection contre la corrosion, en suivant le même principe que la protection par anode sacrificielle. L'électrode possédant le potentiel le plus noble est la cathode et donc le siège des réactions de réductions (gain d'électrons). L'anode va donc se corroder alors que la cathode sera protégée. Ainsi, le zinc, de potentiel standard d'équilibre de -0.76V/ESH , est moins noble que le fer (constituant principal de l'acier) de potentiel standard d'équilibre de -0.44 V/ESH . En cas de défaut du revêtement et en présence d'humidité, le zinc et l'acier forment une pile où le zinc est l'anode ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$) et l'acier la cathode. Ce dernier est donc protégé par le zinc. Les ions Zn^{2+} produits vont précipiter en oxydes, hydroxydes ou carbonates, conduisant à la "cicatrisation" du défaut : l'acier est protégé par cette couche de précipité (Quantin, 2004).

Il existe deux méthodes pour effectuer la galvanisation d'un fil métallique : la galvanisation à chaud en continu ou le zingage électrolytique ou électrozingage.

- **La galvanisation à chaud en continu** des fils est décrit dans la norme NF EN 10244. Le fil d'acier prétraité passe en continu dans un bain de zinc en fusion. Pendant la durée d'immersion de la pièce à galvaniser dans le bain de zinc, des couches d'alliage fer-zinc se forment à la surface de l'acier. Elles sont couvertes par une couche de zinc pur, créée lors du retrait de l'élément du bain. Les épaisseurs de revêtements sont de $2\text{ }\mu\text{m}$ à $42\text{ }\mu\text{m}$ selon le diamètre du fil. (Figure III-1(a)) (ArcelorMittal, ; Quantin, 2004)
- **L'électrozingage** est spécifié par les normes ISO 5002 et NF EN 10152. Le principe de cette technique repose sur l'électrolyse. La pièce à traiter est placée en cathode et la source de zinc en anode. Grâce à un courant électrique, le zinc s'oxyde pour former des ions dissous Zn^{2+} . Ces ions vont être réduits en zinc métallique à la surface de la cathode, formant une couche superficielle de zinc sur l'acier. L'épaisseur du revêtement de zinc est comprise entre $2,5$ et $7,5\text{ }\mu\text{m}$. (Figure III-1(b)) (Galvazinc)

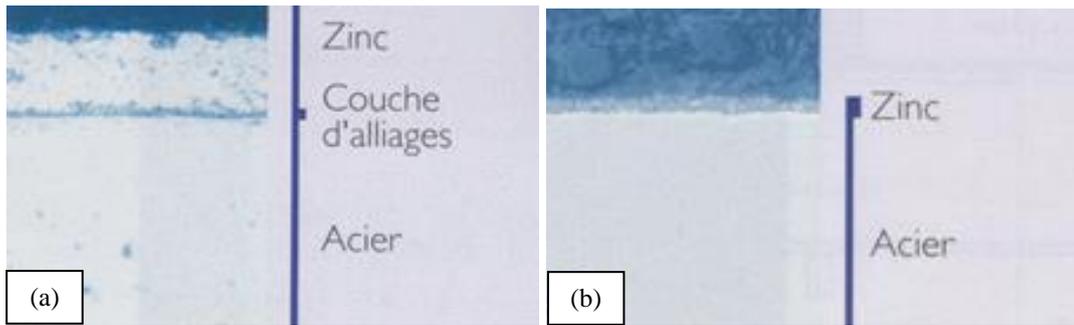


Figure III-1 : coupes transverses d'un acier galvanisé (a) par galvanisation à chaud en continu et (b) par électrozingage (Galvazinc.)

Si on compare les deux méthodes, l'électrozingage permet d'obtenir une couche de zinc plus homogène et de mieux maîtriser son épaisseur que la galvanisation à chaud. La galvanisation à chaud est surtout employée pour des grandes structures. Pour la galvanisation de fils, l'électrozingage est la technique la moins onéreuse et la plus utilisée. (Depetris-Wery et Ayedi, 2007 ; SinoConcept)

1.2. Analyses du revêtement

1.2.1. Estimation de l'épaisseur de la couche

L'acier galvanisé utilisé dans le cadre de cette thèse provient d'une bobine commerciale achetée dans un magasin de bricolage (chapitre II). Sans informations disponibles sur la technique de galvanisation et surtout sur l'épaisseur de la couche de zinc, des images MEB couplées à de l'analyse EDS ont été réalisées sur des coupes transverses afin d'estimer l'épaisseur de cette couche protectrice. La Figure III-2 nous révèle que notre acier est bien recouvert uniformément d'une couche de zinc. L'image obtenue par MEB avec le détecteur BSE nous montre le contraste suivant le numéro atomique Z (Figure III-3). Comme précisé dans le chapitre II, plus le numéro atomique d'un élément est grand et plus l'image sera claire. On distingue le revêtement en zinc (gris clair) de l'acier (gris foncé). Cela nous permet d'estimer une épaisseur moyenne du revêtement de 7 μm .

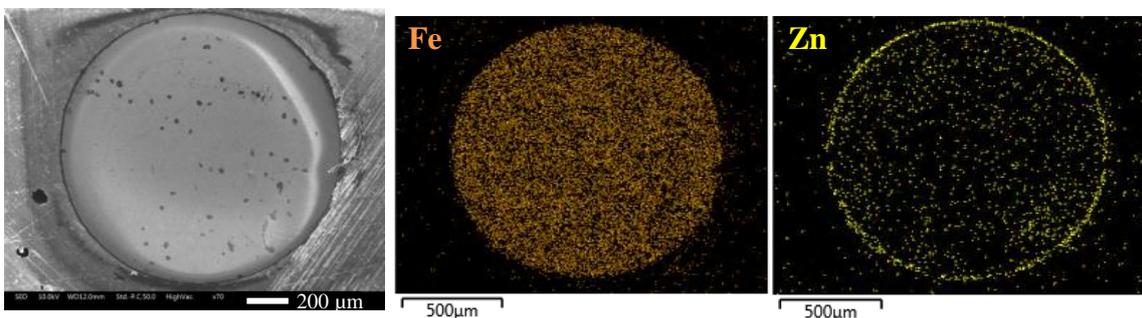


Figure III-2 : Image par microscopie électronique à balayage couplée à de l'analyse EDS

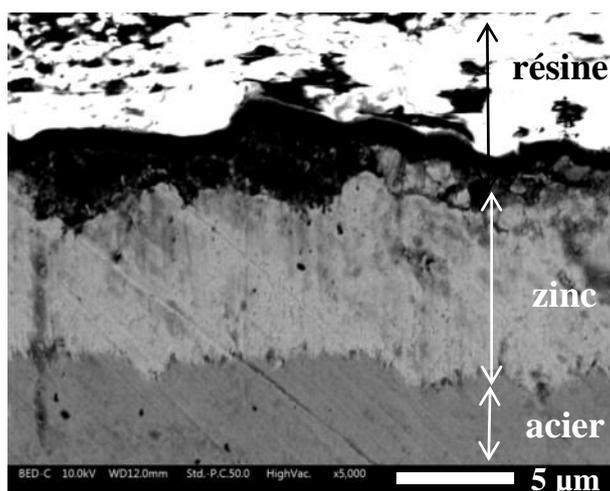
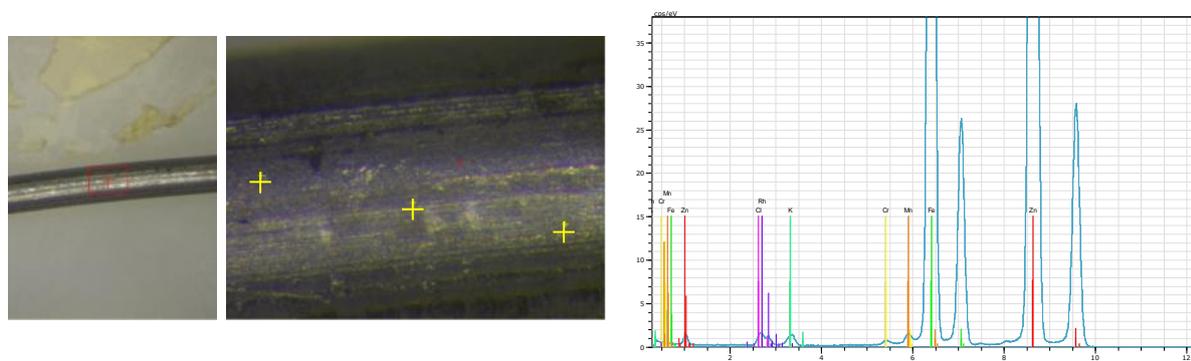


Figure III-3 : Image par microscopie électronique à balayage par le détecteur BSE (contraste en Z)

1.2.2. Analyse de sa composition

L'acier galvanisé étudié a été analysé par μ -fluorescence X afin de déterminer la composition de la galvanisation (Figure III-4). Dans la zone étudiée, 3 pointés ont été effectués. Les valeurs données sont les moyennes de ces pointées. La profondeur d'analyse, d'environ 25 μm , étant supérieure à la couche de zinc, on observe l'acier constituant le matériau principal. L'acier est un alliage de Fe-Cr-Mn et la galvanisation est du zinc pur. Les éléments Cl, K et Ca semblent être des impuretés dont l'origine est difficilement explicable.



	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn
% massique	1,99	0,47	0,03	0,09	0,14	27,84	69,44

Figure III-4: Photos des points analysés par μ -fluorescence X sur acier galvanisé, spectre obtenu et pourcentages massiques des éléments obtenus

Au vu de la faible épaisseur du revêtement, de la non-présence de couche d'alliage entre l'acier et le zinc et de la pureté du zinc, on émet l'hypothèse que la galvanisation de notre acier a été probablement effectuée par électrozingage.

2. L'acier galvanisé, un substrat complexe

2.1. Etude électrochimique préliminaire

Dans le but de connaître le comportement électrochimique de ce matériau métallique dans son domaine cathodique, des courbes de polarisation cyclique $i=f(E)$ en eaux de mer naturelle et synthétique ont été réalisées. L'électrode de travail utilisée pour toutes les expériences provient de la même bobine de fil d'acier galvanisé. L'eau de mer était soit naturelle provenant de l'anse Paddon à Nouméa, soit de l'eau de mer artificielle, fabriquée en laboratoire. Les courbes de polarisation ont été réalisées :

- soit de -2 V/ECS jusqu'au potentiel de corrosion à une vitesse de 1 mV/s (Figure III-5).
- soit du potentiel de corrosion jusqu'à -2V/ECS à une vitesse de 1 mV/s sur trois types d'aciers différents pour comparaison (Figure III-6) : fil d'acier galvanisé, électrode d'acier E24 et électrode de zinc pur.

Concernant le fil galvanisé, quel que soit le balayage en potentiel et quelle que soit l'eau de mer utilisée, on observe qu'il présente le même potentiel de corrosion à -0.98 V/ECS, mais surtout deux paliers de diffusion situés entre les potentiels [-1V/ECS ; -1.2 V/ECS] et [-1.2V/ECS ; -1.4V/ECS]. Ce double palier semble caractéristique de la présence de la couche de zinc, puisqu'il est également présent sur l'électrode de zinc pur (Figure III-6). Sur acier E24, un seul palier correspondant à la réduction de l'oxygène dissous est visible. Ce phénomène a déjà été observé sur électrode en zinc (Dafydd *et al.*, 2005 ; Pilbáth et Sziráki, 2008 ; Wroblowa et Qaderi, 1990 ; Yadav *et al.*, 2005), et est caractéristique de la réduction du dioxygène en 2 étapes :

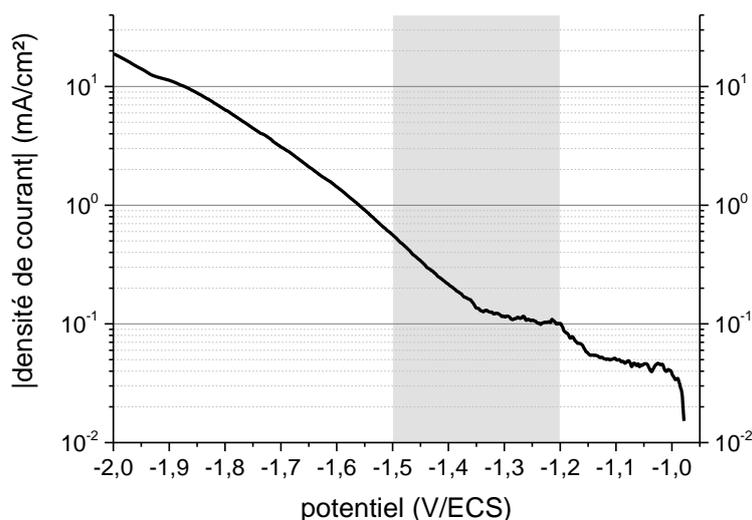
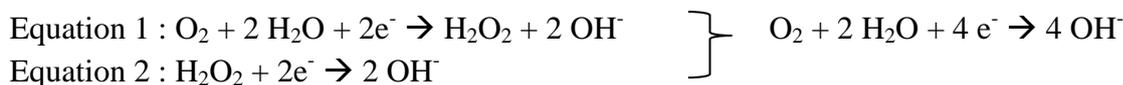


Figure III-5 : courbe de polarisation de l'acier galvanisé en eau de mer naturelle, de -2 V/ECS au potentiel de corrosion, à 1mV/s

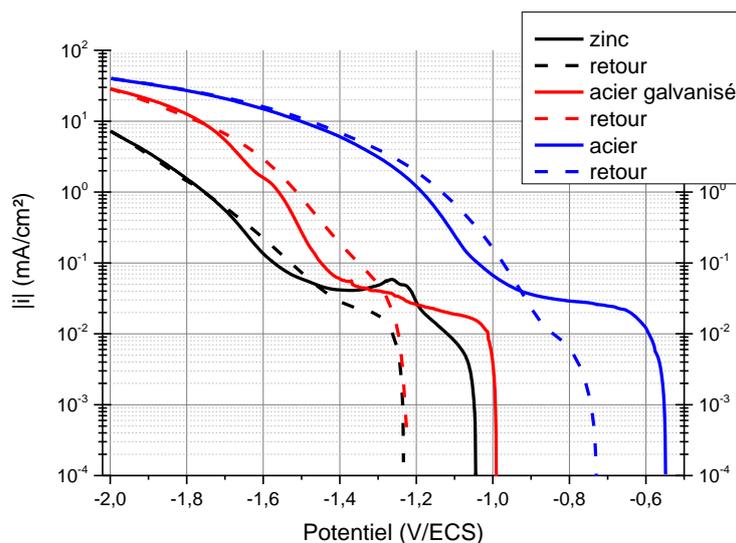


Figure III-6 : Courbes de polarisation aller-retour du potentiel de corrosion à -2 V/ECS à 1mV/s du zinc (en noir), de l'acier galvanisé (en rouge) et de l'acier E24 (en bleu) dans l'eau de mer artificielle

En comparant les courbes aller de l'acier galvanisé sur les Figure III-5 et 6 (courbe rouge en trait plein) on remarque que les densités de courant des plateaux de réduction de l'oxygène sont légèrement plus faibles lors du balayage effectué dans le sens des potentiels décroissants (de $E_{\text{corrosion}}$ vers -2V/ECS) que celles mesurées lors du balayage effectué dans le sens des potentiels croissants (de -2V/ECS vers $E_{\text{corrosion}}$). Cette différence pourrait être liée à la présence d'une couche d'oxyde de zinc qui se serait formée à l'air avant immersion. Du fait de la présence de cette couche, la surface active serait donc plus faible au cours de la polarisation cathodique.

Dans le sens inverse, en démarrant la polarisation à -2V/ECS, cette couche d'oxyde pourrait être dès le départ réduite, rendant la surface active plus grande et conduisant ainsi à un courant de réduction de l'oxygène lui aussi plus important. Ces oxydes, également présents sur le zinc pur, semblent se réduire vers -1.2 V/ECS (pic de réduction visible sur l'électrode de zinc – courbe noire de la Figure III-6) (Dafydd *et al.*, 2005).

Suite au plateau correspondant à la diffusion de l'oxygène entre -1.0 et -1.45 V/ECS, il s'ensuit une forte pente caractéristique d'une réaction qui n'est plus régie par le transport de matière. Cette courbe caractéristique de la réduction de l'eau tend à rejoindre celle de l'acier. Des études ont montré grâce à des mesures d'émission acoustique qu'à potentiel imposé sur acier galvanisé dans l'eau de mer artificielle et pour un potentiel trop cathodique (< -1.2 V/ECS), le revêtement de zinc de l'acier galvanisé se détériore. Les auteurs observent 4 étapes de dégradation. Durant la phase d'amorçage, correspondant aux premiers instants de la polarisation, il n'y a pas de dommage. La seconde étape correspond à la formation locale de cloques due à l'hydrogène piégé sous le revêtement. Le craquement de ces cloques apparaît lors de la troisième étape et endommage une grande partie de la couche de zinc, engendrant la quatrième étape : le détachement du revêtement (Amami *et al.*, 2010). Il semblerait alors que lors de la mesure de voltamétrie, les forts potentiels dégradent le revêtement en zinc de l'acier galvanisé. Sans ce revêtement, c'est le substrat acier qui contrôle la réponse en courant. On peut donc s'attendre à ce que le comportement électrochimique de l'acier galvanisé soit proche

de celui de l'acier lors de polarisation potentiostatique ou galvanostatique durant des temps longs.

Pour les trois matériaux (Figure III-6), le plateau de diffusion du dioxygène est moins marqué lors du balayage retour. Ceci est dû à la consommation préalable (lors de la polarisation aller) du dioxygène dissous. De même, pour les trois métaux, le potentiel de corrosion plus cathodique lors du retour est lié, d'une part, à la modification de la surface active des électrodes. En effet, la polarisation cathodique de l'électrode dans le sens cathodique a favorisé la formation d'un dépôt calcomagnésien qui a recouvert la surface et donc l'a modifiée. D'autre part, le fait qu'il y ait moins d'oxygène dans le milieu abaisse le plateau de diffusion du dioxygène, décalant le potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques, comme le montre la Figure III-7.

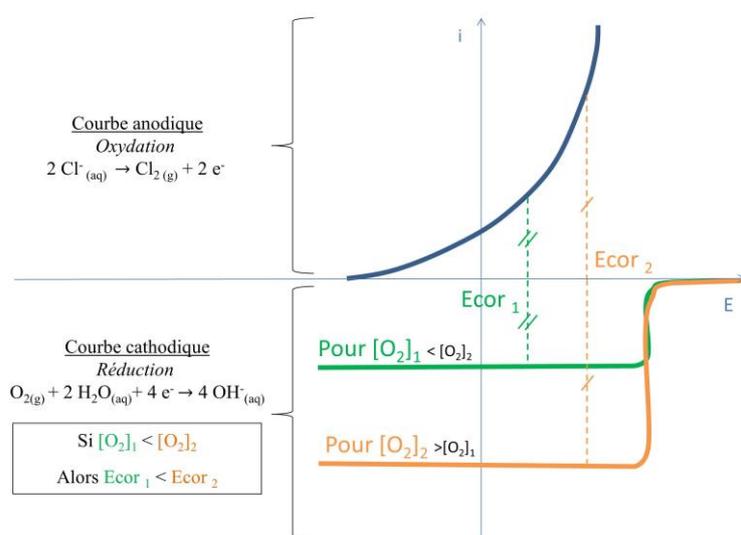


Figure III-7 : schéma représentatif de l'effet de la diminution de la concentration du dioxygène dissous sur le potentiel de corrosion

De par sa couche protectrice en zinc, l'acier galvanisé a un comportement similaire à celui du zinc pur pour des potentiels faiblement cathodiques (de -1.0 à -1.4 V/ECS). Mais pour des potentiels fortement cathodiques (inférieurs à -1.4V/ECS), le fort dégagement de H_2 gazeux lié à la réduction de l'eau peut provoquer une dégradation de la couche de zinc et mettre à nu l'acier (Amami *et al.*, 2010). L'électrode en acier galvanisé a alors un comportement proche de celui de l'acier pur.

2.2. Formation du dépôt calcomagnésien par potentiel imposé

Connaissant désormais le comportement électrochimique de l'acier galvanisé, des études à potentiels imposés ont été réalisées de -1.20 V/ECS à -1.50 V/ECS pendant 24h dans 1L d'eau de mer naturelle, sans agitation et à différentes températures. Seules celles à température ambiante et à 40°C sont montrées en Figure III-8.

A température ambiante, comme à 40°C, pour les potentiels les plus cathodiques, -1.4 V (courbe bleue, Figure III-8) et -1.5 V/ECS (courbe verte, Figure III-8), les courants diminuent

progressivement au cours du temps (les courbes sont présentées en courant normalisé) comme prévu. Après 24h, le courant résiduel reste élevé ($i/i_0 = 0.4$ à 0.5), indiquant que la surface reste partiellement active et que les réactions électrochimiques sont toujours présentes à l'interface : le dépôt n'est pas entièrement recouvert la surface de métal. On peut alors suspecter la formation d'un gel de brucite non bloquant en plus du dépôt calcaire (Barchiche, 2004).

Cependant, pour les potentiels les moins cathodiques de $-1.2V$ et $-1.3 V/ECS$ (courbes noire et rouge), à température ambiante, le courant chute brutalement avant de remonter progressivement. Deux hypothèses peuvent être alors proposées. Soit le dépôt calcomagnésien n'est pas assez adhérent sur la couche de zinc et la surface active se libère suite à un décollement de la couche calcaire. Soit, compte tenu des potentiels cathodiques, il y a corrosion résiduelle de la couche de galvanisation. Cette dernière étant de faible épaisseur, il se peut alors que les réactions de réduction se produisent non plus sur le zinc mais sur l'acier. Sur acier à de tels potentiels, la réduction de l'eau est dominante, ce qui pourrait expliquer l'augmentation du courant observé (voir discussion plus loin).

Cet effet d'augmentation du courant pour des potentiels insuffisamment cathodiques s'est révélé exacerbé avec l'augmentation de température. En effet, à $40^\circ C$ et à $-1.20 V/ECS$, le courant chute brutalement avant de remonter linéairement, dépassant la valeur de 1 après 10h de polarisation. A $-1.30 V/ECS$ l'effet est encore plus marqué puisqu'après seulement 1h de polarisation le rapport i/i_0 dépasse la valeur de 1. Ceci signifie que la densité de courant est supérieure à la densité de courant initiale. Comme précédemment, on peut supposer que le courant passe principalement par l'acier suite à la corrosion du zinc. En effet, la surtension de réduction de l'eau étant plus importante sur le zinc que sur l'acier (Figure III-6), ceci conduit, pour un même potentiel, à une forte augmentation du courant.

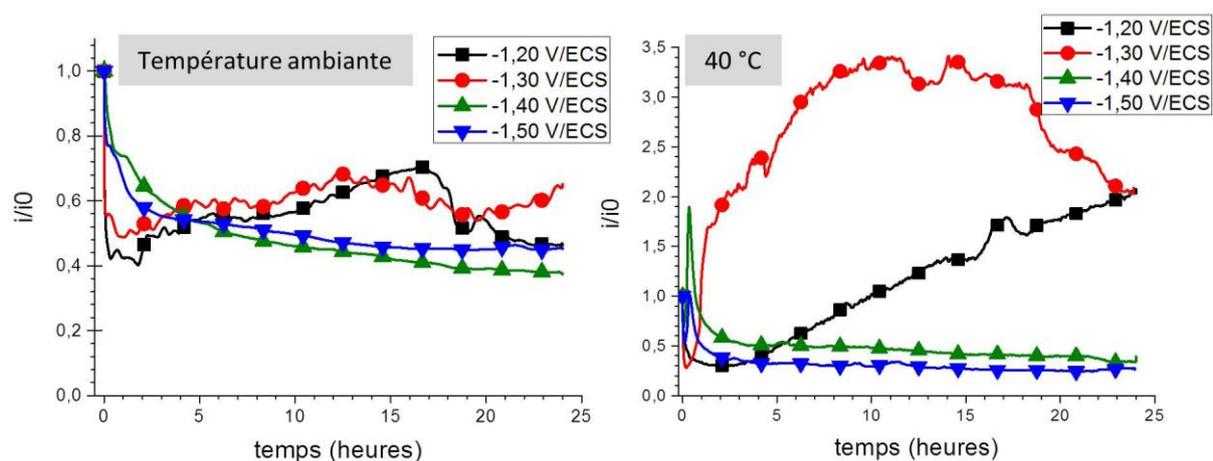


Figure III-8 : courbes ampérométriques normalisées sur acier galvanisé polarisé de $-1.2V$ à $-1.5 V/ECS$ dans de l'eau de mer naturelle à température ambiante et à $40^\circ C$

Malheureusement, en 24h, les dépôts formés n'étaient pas assez épais pour effectuer des analyses globales. Seules des analyses par spectrométrie Raman ont été possibles (non montrées) et ont révélées la présence de carbonate de calcium sous sa forme aragonite pour l'électrode polarisée à $-1.2 V/ECS$ et d'aragonite et de brucite pour les électrodes polarisées à

des potentiels inférieurs ou égaux à -1.3 V/ECS. La présence de brucite alors que nous sommes sur le palier de diffusion de l'oxygène est surprenante. En effet, à un tel potentiel, les réactions cathodiques sur zinc ne sont pas suffisantes pour conduire à une augmentation du pH interfacial favorisant la précipitation de la brucite. La présence de brucite conforte donc que la couche de zinc se soit partiellement dégradée, laissant alors libre l'acier sur laquelle la réduction de l'eau peut avoir lieu.

Ces premières expériences nous ont révélé une possible corrosion du zinc lorsque la polarisation de l'acier galvanisé n'est pas assez cathodique. Ce travail de thèse a donc cherché à comprendre les conséquences de ce matériau complexe sur la formation du dépôt calcomagnésien en comparant l'acier galvanisé à un acier E24 et au zinc pur.

2.3. Formation du dépôt calcomagnésien par courant imposé – Comparaison avec l'acier et le zinc

La comparaison de la cinétique de formation du dépôt calcomagnésien sur les trois métaux testés a été réalisée avec une densité de courant de $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ imposée pendant 30 jours dans un aquarium de 10 litres d'eau de mer naturelle de La Rochelle. Dans ces conditions, le métal va progressivement se recouvrir d'un dépôt calcomagnésien du fait de la réduction de l'oxygène dissous et de l'eau. La surface active va diminuer et pour permettre au courant appliqué de circuler, le potentiel de l'acier va devenir plus cathodique pour atteindre le domaine de réduction de l'eau. La formation de bulles de dihydrogène va être favorisée, libérant de la surface active. La vitesse à laquelle le potentiel diminue reflète donc la cinétique de formation du dépôt calcomagnésien bloquant la surface de l'acier.

D'après la Figure III-9, on constate que sur acier (courbe bleue) la cinétique de formation du dépôt est plus lente que sur zinc (courbe noire). En effet, il faut 1 semaine pour atteindre un potentiel stable de -1.3 V/ECS sur acier alors qu'il faut seulement 5 jours au zinc pour atteindre un potentiel stable de -1.6 V/ECS à cette densité de courant imposée. Pour l'acier, après 18 jours de polarisation, un saut de potentiel vers des valeurs moins cathodique est observé. Ce saut correspond vraisemblablement à un décrochement de matière, libérant ainsi la surface active, ce qui explique la remontée du potentiel vers des valeurs moins négative. Ce décrochement est favorisé par le fait que les électrodes étaient placées verticalement dans l'aquarium.

On observe également que pour une même densité de courant, la réponse en potentiel est beaucoup plus cathodique sur zinc que sur acier. Ceci s'explique par la surtension d'environ 500 mV que l'on peut observer entre l'acier et le zinc pour la réduction de l'eau (Figure III-6).

Le comportement de l'acier galvanisé se différencie à nouveau (courbe rouge de la Figure III-9). La diminution du potentiel dans les premiers instants est très rapide (comme celle du zinc pur) mais ralentit pour atteindre un potentiel stable de -1.6 V/ECS après 10 jours de polarisation. Le potentiel est dans ce cas très proche de celui sur électrode en zinc. Cependant, il augmente progressivement à partir du vingtième jour, comme pour rejoindre le potentiel de l'acier. En effet, comme énoncé dans le paragraphe précédent, pour des potentiels très cathodiques, la couche de zinc de l'acier galvanisé a tendance à se décoller du fait du fort

dégagement de dihydrogène que provoque la réaction de réduction de l'eau (Amami *et al.*, 2010). Là encore, on observe ce qui semblerait être des phénomènes de corrosion du revêtement du zinc.

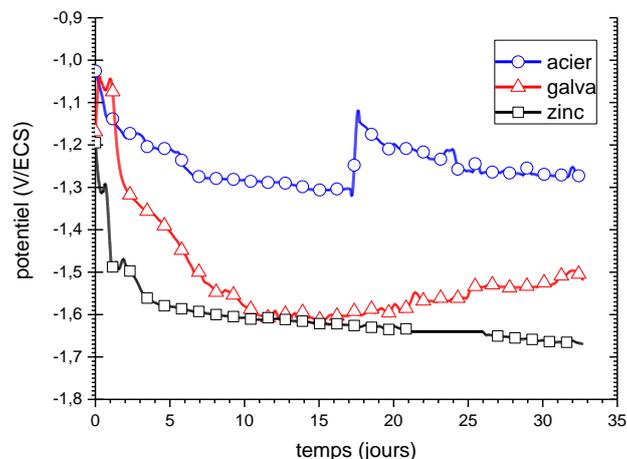


Figure III-9 : Courbes chronopotentiométriques de l'acier (bleue), de l'acier galvanisé (rouge) et du zinc (noire) à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 30 jours dans de l'eau de mer naturelle.

Les dépôts obtenus après 1 mois de polarisation ont été observés à la binoculaire et analysés par DRX afin d'identifier et quantifier les phases présentes à l'aide du logiciel Maud (Tableau III-1).

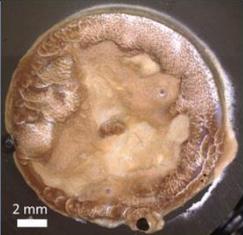
	Observations	Masse de dépôt moyen mg/cm^2	Analyses MAUD			
			% Brucite	% Arag.	% Calcite	σ
Acier		8.5	32.0	65.9	2.1	1.37
Dépôt tombé		140.7	47.8	52.2	/	1.36
Acier galvanisé		34.8	53.4	27.4	19.2	1.37
Zinc		188.5	16.8	78.8	4.4	1.44

Tableau III-1 : Observations des dépôts calcomagnésiens formés à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 30 jours en eau de mer naturelle sur acier, acier galvanisé et zinc ainsi que leurs compositions respectives calculées par le logiciel MAUD à partir de leur spectre DRX

Dans le cas de l'acier, comme évoqué précédemment, un morceau non négligeable du dépôt calcomagnésien est tombé de l'électrode en cours d'expérience peu de temps avant l'arrêt de la polarisation. Par conséquent, au bout de 30 jours, peu de dépôt se trouvait sur l'électrode et celui-ci était composé au 2/3 d'aragonite. Le morceau tombé était assez important car sa masse était 15 fois supérieure à celle du dépôt sur l'électrode et sa composition avait un rapport brucite/aragonite quasiment égale à 1. On peut supposer que la partie du dépôt tombée était très riche en brucite. La brucite au contact de l'eau de mer va se dissoudre car le pH n'est pas celui de sa condition de précipitation. La dissolution de la brucite libère des ions OH^- et augmente localement le pH à des valeurs suffisantes pour permettre la précipitation de l'aragonite (Nguyen Dang et al. 2017).

Le dépôt obtenu sur zinc, quant à lui très volumineux, est essentiellement composé de carbonate de calcium (plus de 80%). La surface active du zinc étant petite (0.2 cm^2) et la cinétique de blocage par une couche calcaire étant rapide, un dépôt de brucite devrait donc se former rapidement loin de l'électrode. Cette brucite sera donc facilement en contact avec l'eau de mer à $\text{pH} = 8.2$. La brucite pourra alors se dissoudre et favoriser la précipitation d'aragonite comme précédemment expliqué et démontré par Nguyen Dang *et al.* (Nguyen Dang et al. 2017).

Sur acier galvanisé, le dépôt n'est pas uniforme, des amas blanchâtres se sont formés aux extrémités de l'électrode alors que le reste de la surface est plus sombre et peu épaisse. Ces deux phases ont été identifiées par μ -spectroscopie Raman (Figure III-10). La phase la plus sombre qui recouvre la surface de l'électrode est majoritairement de l'aragonite (bandes de vibration caractéristiques : 155, 208, doublet 703-708 et 1086 cm^{-1} (Gillet *et al.*, 1993)) (Figure III-10(a)). Le dépôt le plus blanc aux deux extrémités est composée majoritairement de brucite (280, 444 et 3654 cm^{-1} (Braterman et Cygan, 2006)) (Figure III-10(b)). Ce phénomène interviendrait à cause des effets de pointes qu'engendre cette géométrie d'électrode. La surface du fil se recouvre progressivement d'un dépôt calcaire, comme l'indique la décroissance lente du potentiel (de l'ordre de 10 jours – voir Figure III-9). Le courant passera donc ensuite préférentiellement par les deux extrémités du fil (effet de pointe), conduisant à une forte augmentation du pH due à la réduction de l'eau et par conséquent à la formation de brucite. Par contre, l'analyse DRX réalisée sur l'ensemble du dépôt formé montre que ce dernier est composé pour 50% de CaCO_3 et pour 50% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

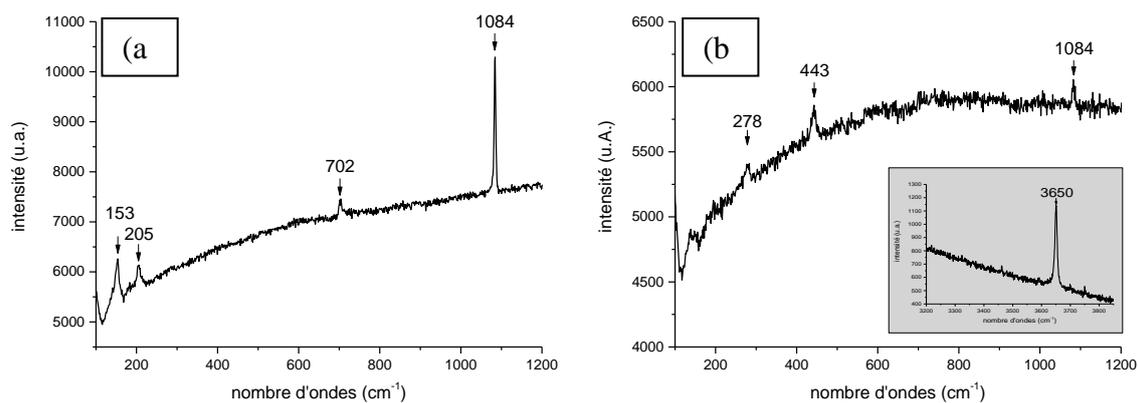


Figure III-10 : Analyse par μ -spectroscopie Raman des phases présentes sur la surface du dépôt formé sur acier galvanisé en eau de mer naturelle pendant 30 jours à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (a) le long de l'électrode (b) au bout de l'électrode

Par ailleurs, on observe au milieu du fil quelques petits amas blanchâtres identifiés comme étant de la brucite. Il est possible que ces petits amas se soient formés après plus de 20 jours et soient la conséquence de la corrosion résiduelle de la galvanisation. En effet, la surface étant bloquée par la couche calcaire, pratiquement aucun courant ne circule dans cette zone. Le potentiel du fil sous cette couche est alors beaucoup moins cathodique par rapport au potentiel pris par les extrémités et une corrosion résiduelle peut alors se mettre en place. Après 20 jours, comme nous l'avons déjà signalé, le potentiel du fil devient moins cathodique et semble vouloir rejoindre celui de l'acier. On peut donc supposer que ces amas de brucite se formeraient sur les défauts du revêtement en zinc, où l'acier est mis à nu, et le potentiel pris par l'électrode n'est plus homogène. Les réactions, et donc le courant, passent alors préférentiellement sur ces "zones d'acier" plus actives où l'eau va se réduire compte tenu du potentiel de l'électrode. Afin de mettre en évidence cet effet d'hétérogénéité de distribution de potentiel sur la surface en fonction de l'inhomogénéité du métal en contact avec l'eau de mer, l'influence de la proportion acier/zinc sur le comportement électrochimique de l'acier galvanisé a été étudiée.

2.4. Formation d'un dépôt calcomagnésien sur une électrode bi-métallique acier/zinc

Lorsque le revêtement de zinc se détériore, on se trouve dans la situation où une électrode bi-métallique acier/zinc est en contact avec l'électrolyte. Si la dégradation de la couche protectrice de zinc est trop importante, le comportement électrochimique est alors modifié puisque les caractéristiques de l'acier prennent le dessus sur celles du zinc. Dans ce paragraphe, nous proposons d'évaluer les possibles différences de comportements suivant des proportions acier/zinc différentes au contact de l'eau de mer. Pour cela, à partir de l'électrode d'acier galvanisé utilisée principalement durant cette thèse, nous lui avons fait subir un décapage du zinc, décrit en annexe, pour mettre à nu l'acier. Les surfaces de zinc à décaper vont de 4% à 100% de la surface totale, laissant par conséquent entre 4 et 100% d'acier à nu.

Dans de l'eau de mer artificielle, une densité de courant de $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a été appliquée aux différentes électrodes pendant 5 jours afin de former un dépôt calcomagnésien en volume. Les

réponses en potentiel sont données en Figure III-11. On observe que pour les différents rapports acier/zinc étudiés, la réponse en potentiel est beaucoup moins cathodique (entre -1.15 V et -1.4 V/ECS au bout de 5 jours) que pour un acier galvanisé classique (-1.6 V/ECS). Lorsque la surface d'acier découverte correspond à 10% de la surface totale, le potentiel pris par l'électrode est celui de l'acier. Ceci semble confirmer que le courant ne circule pas uniformément au travers de la surface totale de l'électrode mais que la surface d'acier semble être un chemin préférentiel. Ceci signifie que même si la surface de l'électrode est recouverte à 90% de zinc, ce sont les 10% d'acier qui vont imposer le potentiel pris par l'électrode et donc la nature et le lieu des réactions électrochimiques qui vont se produire. L'électrode ne possédant que 4% d'acier montre un comportement étonnant (courbe noire Figure III-11). En effet, le potentiel prend tout d'abord le potentiel de corrosion du zinc (≈ -1 V/ECS), avant de chuter vers des potentiels plus cathodiques pour finir à -1.4 V/ECS au bout de 5 jours.

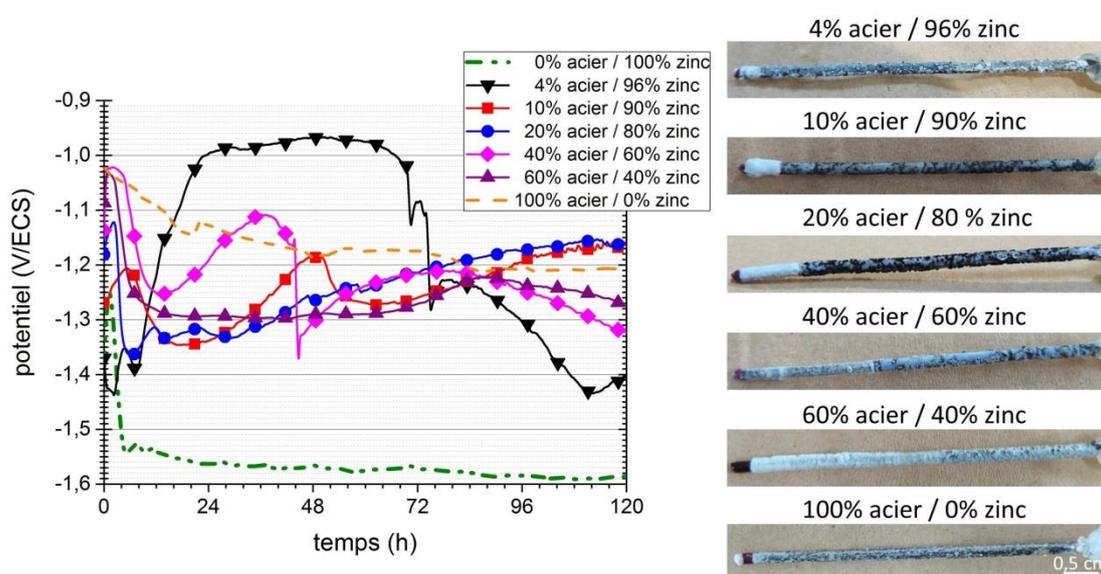


Figure III-11 : courbes chronopotentiométriques des électrodes décappées polarisées à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 5 jours dans l'eau de mer + photographies des électrodes obtenus après polarisation

Les observations optiques des électrodes après 120h de polarisation sont présentées sur la Figure III-11. On constate clairement l'aspect hétérogène du dépôt obtenu. Sur la zone où le zinc a été décappé et l'acier découvert, il y a eu formation d'un dépôt épais blanchâtre correspondant à du dépôt calcomagnésien. Les zones restant galvanisées montrent également la présence d'un dépôt blanchâtre, mais pas de manière homogène et surtout des zones noires qui semblent être des oxydes de zinc, confirmant qu'il y a bien eu corrosion. L'analyse locale par μ -spectroscopie Raman (Figure III-12) confirme cette hypothèse puisque sur les surfaces en zinc, pour des faibles proportions d'acier, la simonkolleite $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y est détectée avec ses bandes de vibration à 250, 390, 540 et 3570 cm^{-1} (Azmat *et al.*, 2011). La simonkolleite est un produit de corrosion du zinc en milieu chloruré (Azevedo, 2015), ce qui confirme que le courant ne circulait pas uniformément sur l'électrode, et que la corrosion du zinc est provoqué par un gradient de potentiel.

L'analyse DRX de la totalité des dépôts calcomagnésiens ayant précipité sur tout le fil (Figure III-12) montre que de 0% à 20% d'acier, la proportion en aragonite augmente de 51% à 89%,

alors qu'elle diminue de 89% à 64% entre 20% et 60% d'acier. On rappelle que le domaine de réduction de l'eau commence à un potentiel moins cathodique sur acier (-0.9 V/ECS) que sur zinc (-1.4 V/ECS) (Figure III-6).

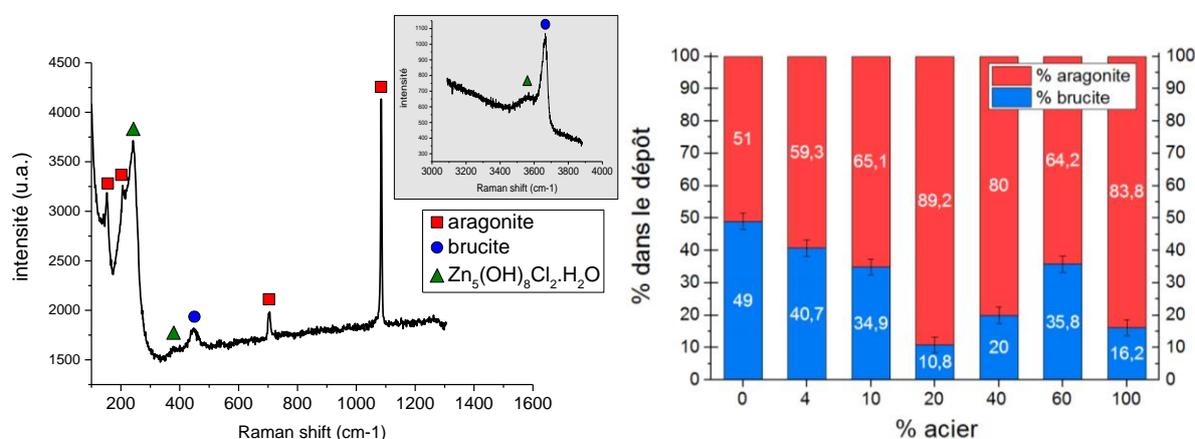


Figure III-12 : spectre raman sur zinc de l'aragonite, de la brucite et de la simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ obtenu sur la zone galvanisée de l'électrode découpée à 20% et quantification des diffractogrammes DRX des dépôts obtenus à $-300 \mu A/cm^2$

Ce phénomène d'inversion des tendances à 20% d'acier est surprenant et difficilement interprétable. Cette série d'expériences n'ayant été réalisée qu'une seule fois, nous ne sommes pas sûrs de la reproductibilité des résultats. Toutefois, on peut émettre les hypothèses suivantes :

- **Entre 4 et 20% d'acier découvert** : Au vu des potentiels pris par ces électrodes (-1.17 V/ECS) après 120 heures (Figure III-11), l'acier est dans son domaine de réduction de l'eau, alors que sur le zinc seule la réduction du dioxygène se produit (Figure III-6). Compte tenu de la grande surface de zinc par rapport à celle de l'acier, le potentiel pris par l'électrode reste influencé par le potentiel de corrosion du zinc tandis que la partie acier doit prendre un potentiel très cathodique. Le courant va alors circuler favorablement dans la "zone acier", formant un dépôt calcomagnésien en volume et riche en brucite, alors que sur le reste de la surface de l'électrode (faiblement polarisée), seule l'aragonite va se former non uniformément avec le temps. Cependant, lorsque la surface d'acier découverte augmente, la densité de courant sur l'acier diminue, et de ce fait l'aragonite est favorisée. L'analyse globale du dépôt va alors voir la proportion en aragonite augmenter entre 4 et 20% d'acier (Figure III-13).
- **Entre 40 et 60% d'acier découvert** : Le potentiel pris par ces électrodes est plus cathodique (respectivement -1.32 et -1.28 V/ECS après 120 heures) (Figure III-11). Ce potentiel correspond environ au potentiel pris par une électrode d'acier polarisée à $-300 \mu A/cm^2$ (Zanibellato, 2016). L'acier est toujours dans le domaine de réduction de l'eau et le zinc se situe à la fin du plateau de réduction du dioxygène (Figure III-6). Lorsque la surface galvanisée diminue, la densité de courant sur le zinc augmente et de ce fait la brucite est favorisée et précipite également sur cette zone. La proportion en brucite totale augmente donc au détriment de l'aragonite. La formation du dépôt calcomagnésien est plus homogène sur l'ensemble de l'électrode.

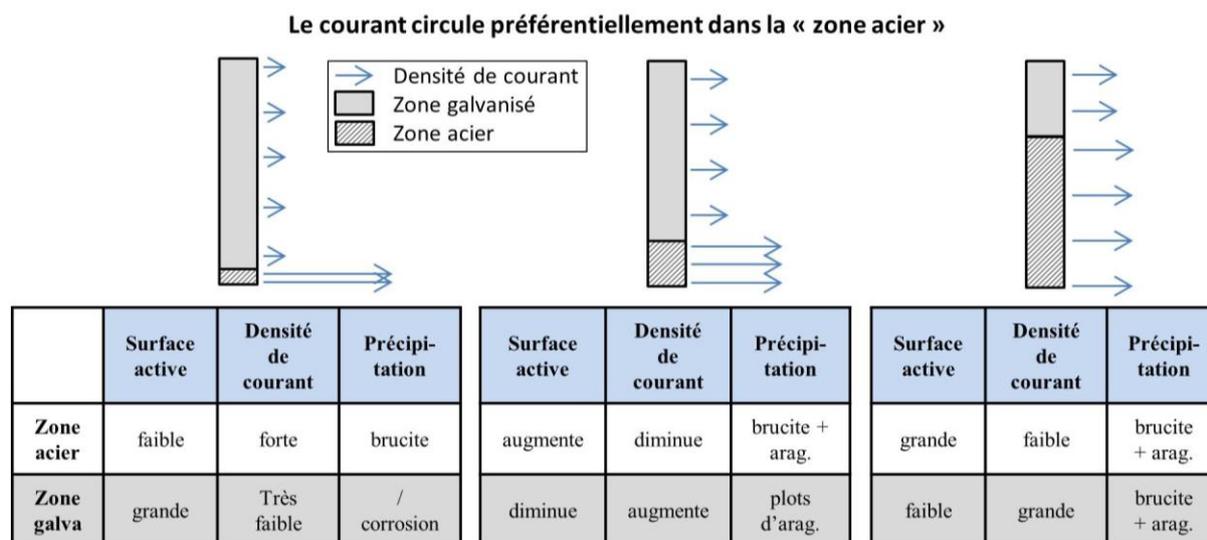


Figure III-13 : représentation schématique de l'influence de la composition du métal sur la densité de courant et la composition du dépôt formé

Mettons à part l'électrode 100% décapée qui ne correspond pas aux valeurs obtenues par Zanibellato sur acier brut à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ où il observait plutôt 35% de CaCO_3 / 65% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Zanibellato, 2016). On remarque que les produits de corrosion augmentent lorsque les proportions en brucite diminuent. Puis, visuellement, la corrosion devient plus faible quand la brucite augmente. Il a été montré que lors des couplages acier/zinc, il existe une zone sur acier qui n'est pas polarisée à cause des produits de corrosion du zinc (Ogle *et al.*, 2000 ; Thébault *et al.*, 2008). Même si, dans notre cas, cet effet n'est pas visible sur les photographies de la Figure III-11, peut être que pour les surfaces décapées importantes, cette zone devient négligeable, ce qui n'est pas le cas quand la surface d'acier est faible.

Même si l'interprétation des résultats est incertaine, on se retrouve quand même avec une réelle influence de la proportion acier/zinc sur la cinétique et surtout la composition du dépôt calcomagnésien obtenu après 5 jours. Si l'acier galvanisé utilisé présente des défauts de revêtement trop importants, le dépôt calcomagnésien obtenu sera, du moins à court terme, différent de celui obtenu sur un acier galvanisé sans défaut.

3. Influence de la densité de courant et du temps sur la composition du dépôt

Nous avons donc vu que sur des temps courts (inférieurs à 7 jours), des défauts importants de revêtements mettant l'acier à nu, provoqueraient des proportions en aragonite/brucite différentes alors même que la densité de courant cathodique était relativement forte ($-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Cependant, qu'en est-il sur des durées plus longues (30 jours) et pour différentes densités de courant ?

3.1. Influence de la densité de courant sur la composition du dépôt calcomagnésien sur acier galvanisé

Comme déjà illustré par Zanibellato sur acier (Zanibellato, 2016), la densité de courant cathodique appliquée joue un rôle important sur la quantité de dépôt formée et sur les différentes phases cristallographiques qui le composent. Nous nous proposons ici de voir ce qu'il en est sur l'acier galvanisé et voir si la nature du substrat peut jouer un rôle sur ces résultats.

Différentes densités de courant ont été appliquées à une grille d'acier galvanisé en milieu naturel pendant 40 jours afin de comparer leurs réponses en potentiel (Figure III-14) et de caractériser les dépôts obtenus. Ces expériences ont été réalisées au laboratoire déporté du marais d'Angoulins suivant une gamme de densités de courant de -50 à $-400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

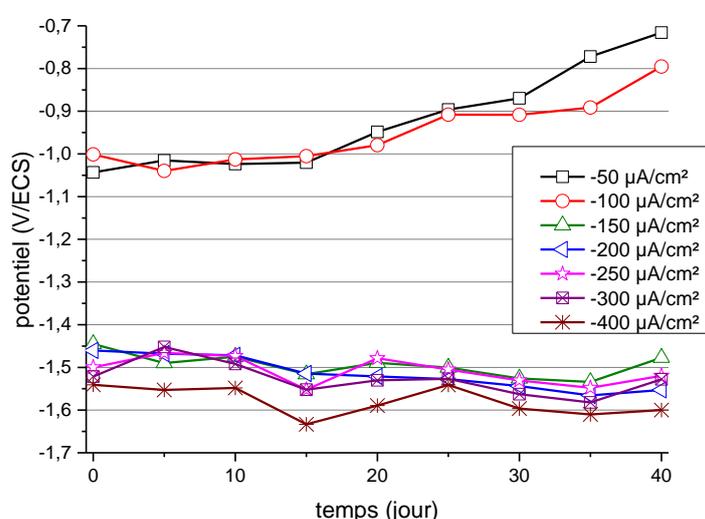


Figure III-14 : Courbes chronopotentiométriques de grilles d'acier galvanisé immergées dans de l'eau de mer naturelle pendant 40 jours de -50 à $-400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

La première remarque que l'on peut faire à partir de ces courbes est que des polarisations trop faibles (-50 et $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) ne permettent pas un abaissement du potentiel de l'électrode dans son domaine cathodique (courbes noire et rouge de la Figure III-14). En effet, au cours des 15 premiers jours, le potentiel pris par l'électrode reste pratiquement confondu avec le potentiel de corrosion de l'acier galvanisé ($\approx -1.0 \text{ V}/\text{ECS}$ - voir paragraphe 2.1 et Figure III-6). Après ces 15 jours, la corrosion de la couche de zinc devient trop importante et les potentiels des électrodes polarisées tendent vers le potentiel de corrosion de l'acier ($-0.55 \text{ V}/\text{ECS}$). Ces densités de courant ne sont donc pas assez cathodiques pour former un dépôt calcomagnésien. Ceci est confirmé par les diffractogrammes de ces 2 dépôts (Figure III-15(a)) qui ne présentent ni brucite, ni aragonite. Les phases identifiées sont le dioxyde de silicium SiO_2 , la calcite CaCO_3 et la simonkolleite $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, produit de corrosion du zinc en milieu chloruré (Azevedo, 2015). Il faut rappeler que l'eau du marais d'Angoulins est très turbide et qu'elle transporte beaucoup de sédiments pouvant contenir de la silice et de la calcite, composés naturellement présents dans l'eau de mer par la présence de sable et de coquilles d'huitres.

En revanche, pour les densités de courant de $-150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à $-400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figure III-14), le potentiel se stabilise à des valeurs très cathodiques ($-1.55 \pm 0.05 \text{ V}/\text{ECS}$). Plus la densité de courant, en valeur absolue, est forte et plus la valeur du potentiel est cathodique. L'analyse des spectres DRX (Figure III-15(b)) indique que plus la densité de courant est cathodique et plus la proportion en carbonate de calcium (aragonite + calcite) est faible. En effet, on observe que l'intensité des pics caractéristiques de l'aragonite diminue lorsque la densité de courant augmente.

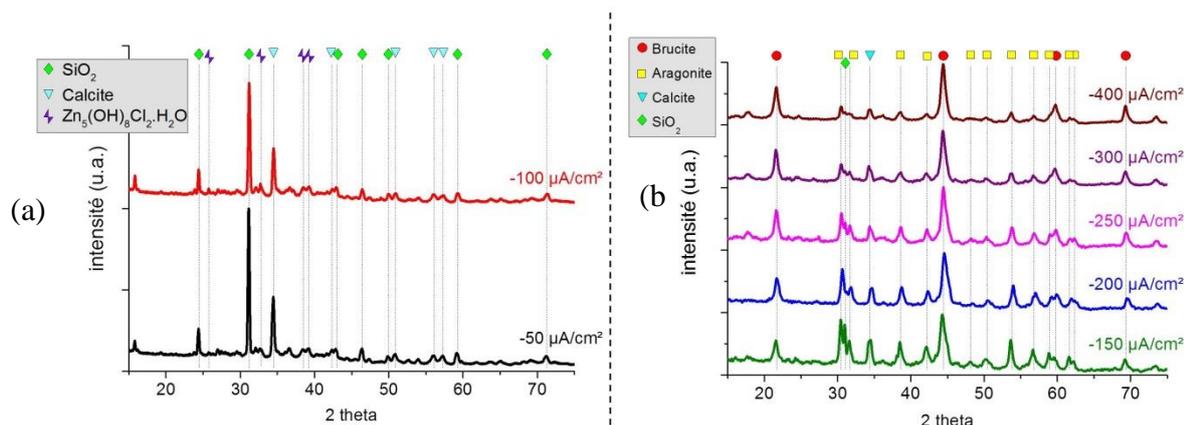


Figure III-15 : Diffractogrammes DRX des dépôts obtenus sur acier galvanisé polarisé à -50 et $-100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (a) et de -150 à $-400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (b) en eau de mer naturelle

La quantification des diffractogrammes obtenus de -150 à $-400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ confirme cette observation puisque le rapport $\text{CaCO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ passe d'environ 2.5 à $-150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à presque 0.5 à $-400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, le taux de carbonate de calcium (aragonite + calcite) a été divisé par 2 (Tableau III-2). La présence de calcite peut s'expliquer par le fait que ces expériences ont été réalisées en hiver, la température de l'eau avoisinait les 10°C et les températures froides favorisent la forme calcite du carbonate de calcium (Lin et Dexter, 1988). Le Tableau III-2 montre également par ses photographies que plus la densité de courant est cathodique et plus le dépôt est volumineux et lourd. La valeur sigma est un facteur de qualité de l'affinement de Rietveld, méthode utilisée par le logiciel MAUD pour quantifier les composés. Celle-ci étant de valeur 1 pour un affinement parfait, dans nos conditions expérimentales elle se situe entre 1 et 2.

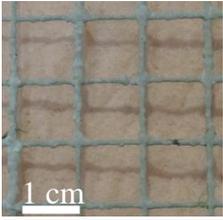
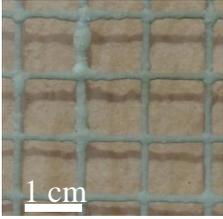
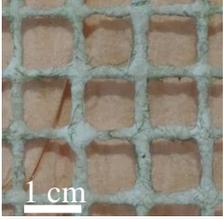
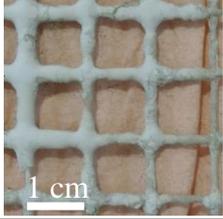
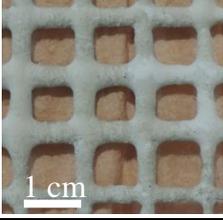
Pourcentages massiques		Masse de dépôt (en g)	Brucite	Arag.	Calcite	SiO ₂	sigma
-150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$		5.65	28.0 %	55.6 %	12.2 %	4.2 %	1.21
-200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$		7.33	37.1 %	52.7 %	9.1 %	1.1 %	1.11
-250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$		16.64	43.8 %	44.8 %	8.5 %	2.9 %	1.33
-300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$		16.16	53.3 %	34.1 %	10.2 %	2.4 %	1.39
-400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$		28.22	65.1 %	25.8 %	7.1 %	2.0 %	1.63

Tableau III-2 : Pourcentages massiques des phases présentes, photographies et masses des dépôts calcomagnésiens formés sur acier galvanisé polarisé de -150 à -400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en eau de mer naturelle pendant 40 jours

3.2. Influence du temps et comparaison avec l'acier

L'ensemble de nos résultats sur des grilles d'acier galvanisé ont été comparés à ceux obtenus sur acier E24 par Zanibellato pour les densités de courant allant de -150 à -400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 1 mois dans le marais d'Angoulins (Zanibellato, 2016). Les surfaces métalliques des grilles étaient identiques (100 cm²). La seule différence reposait sur les saisons puisque les grilles d'acier ont été polarisées en été (température de l'eau d'environ 18 à 22°C) et les grilles d'acier galvanisé en hiver (température de l'eau d'environ 8 à 14°C). Les électrodes polarisées l'hiver présentent comme attendu une proportion en calcite plus importante (voir paragraphe 2.4.2 du chapitre I). Afin de pouvoir comparer les compositions des dépôts calcomagnésiens

obtenus sur les deux métaux, nous parlerons en pourcentage de carbonate de calcium prenant en compte l'addition de l'aragonite et de la calcite.

Les masses et les compositions des dépôts formés (Figure III-16) après 30 jours d'expérience sur acier et acier galvanisé sont étonnamment identiques pour toutes les densités de courant, en considérant une incertitude raisonnable d'environ 10% sur les résultats. Cette incertitude provient de la difficulté à récupérer l'ensemble du dépôt tant il est bien fixé sur la grille métallique et sur les erreurs liées au traitement des résultats par le logiciel MAUD. On observe que plus la densité de courant est grande en valeur absolue, plus la masse de dépôt obtenue est importante et plus le pourcentage en CaCO_3 diminue. Ceci est en accord avec une très forte augmentation du pH avec la densité de courant et donc une précipitation préférentielle de la brucite (l'eau de mer contient environ 5.1 fois plus de Mg^{2+} que de Ca^{2+}).

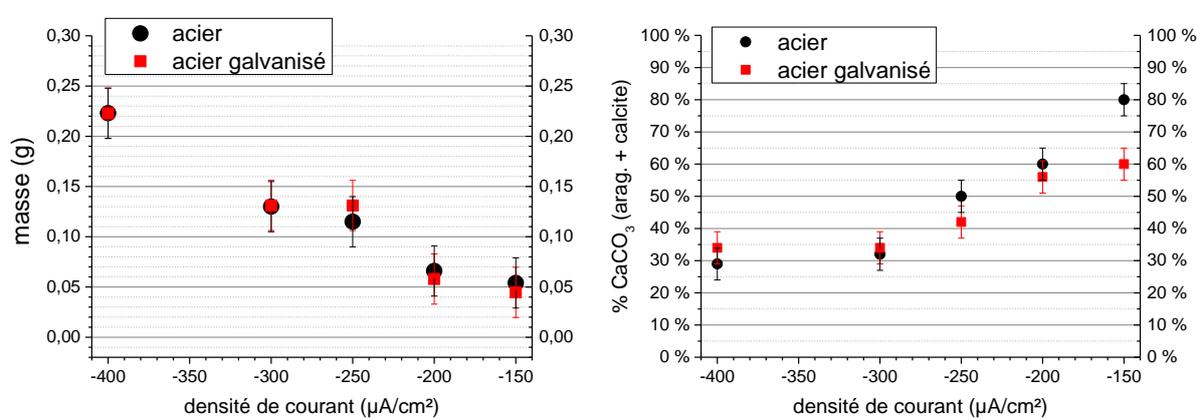


Figure III-16 : comparaison des masses et du pourcentage de CaCO_3 des dépôts calcomagnésiens obtenus après 30 jours dans le marais d'Angoulins sur acier et sur acier galvanisé polarisés de -150 à -400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Il semblerait donc qu'après 1 mois de polarisation, le revêtement en zinc n'a plus d'effet sur l'acier galvanisé et que celui-ci se comporte comme de l'acier brut. On peut supposer qu'il y a bien une corrosion du zinc durant les premiers instants de la polarisation. Ce zinc s'oxyde laissant l'acier totalement à nu lorsque les polarisations sont longues.

4. Influence du milieu environnant sur l'aspect et la composition du dépôt

Comme évoqué dans le premier chapitre, le milieu environnant peut modifier le comportement électrochimique et la composition du dépôt calcomagnésien obtenu. Nous nous proposons ici de comparer, pour une même densité de courant de -300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, des expériences réalisées en eau de mer artificielle (EDMA) et en eau de mer naturelle (EDMN) prélevée à La Rochelle, avec et sans agitation.

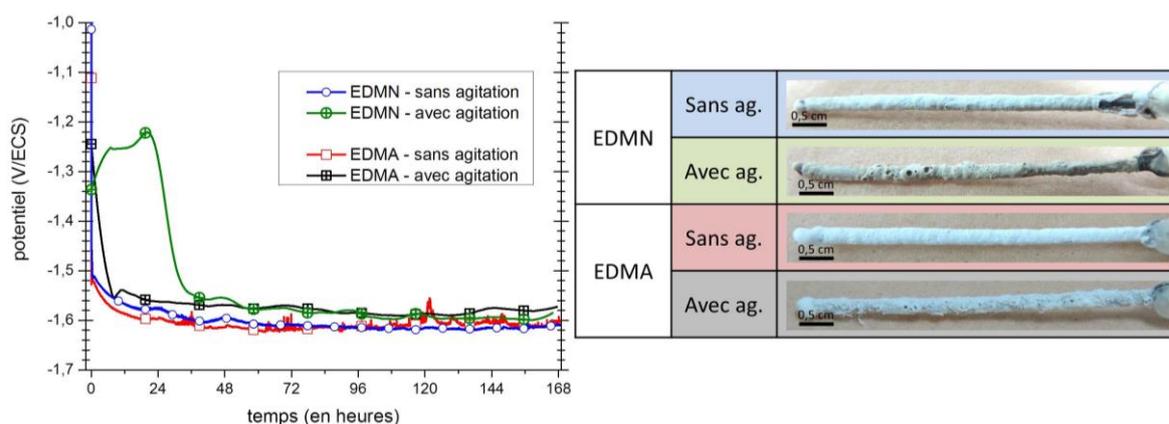
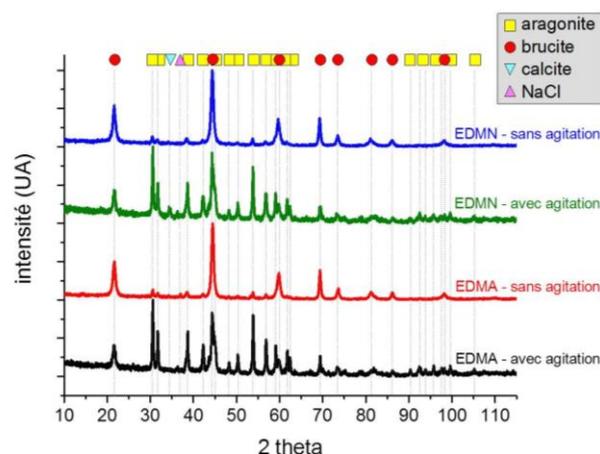


Figure III-17 : Courbes chronopotentiométriques de fils d'acier galvanisé immergés dans de l'eau de mer artificielle (EDMA) et naturelle (EDMN), avec et sans agitation pendant 7 jours à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

La Figure III-17 regroupe les réponses en potentiel de l'électrode d'acier galvanisé dans les 4 conditions étudiées. On observe que peu importe la nature de l'eau de mer, les potentiels pris par l'électrode dans le milieu sans agitation sont légèrement plus cathodiques que ceux avec agitation (-1.62 V/ECS contre -1.58 V/ECS après 7 jours). Le flux hydrodynamique généré par l'agitation va, d'une part, apporter plus d'oxygène à l'électrode, ce qui explique la valeur du potentiel moins cathodique pris par l'électrode. D'autre part, il va réduire la couche de diffusion, éjecter plus rapidement les ions OH^- formés à la surface de l'électrode et limiter la formation de grosses bulles de dihydrogène qui donnent un aspect lunaire au dépôt. Ainsi, les dépôts obtenus montrent que lorsque le milieu n'est pas agité, le dépôt est plus dense et plus uniforme. L'agitation permet d'avoir un plus fort apport de matière à la surface de l'électrode. Pour que la précipitation du carbonate de calcium ait lieu, il faut un apport d'ions calcium mais également d'ions hydrogénocarbonates. Ces ions hydrogénocarbonates, stables au pH de l'eau de mer et qui proviennent du CO_2 de l'air, vont se dissocier au contact du milieu alcalin généré par l'électrode en ions carbonates nécessaires à la formation du CaCO_3 . Contrairement à la précipitation de la brucite, cette réaction se passe en deux étapes. Sans agitation, la dissolution du CO_2 est moins rapide, la concentration en ions CO_3^{2-} est plus faible qu'avec agitation, devenant un facteur limitant dans la formation du CaCO_3 (Zanibellato, 2016). Le dépôt sera alors composé majoritairement de brucite. L'analyse des diffractogrammes présentés en Figure III-18 confirme cette hypothèse puisque les dépôts obtenus sans agitation sont composés à plus de 87% de brucite. Barchiche a également observé qu'un milieu agité favorise la formation d'aragonite. Il a démontré qu'à -1.2 V/ECS sur électrode tournante en acier à faible rotation (120tr/min) le dépôt était composé essentiellement de brucite alors qu'à 1200 tr/min, il était composé d'aragonite (Barchiche, 2004).



% massique	brucite	arag.	calcite	NaCl	<i>sigma</i>
EDMN – sans ag.	87.6	12.1	0.3	/	1.75
EDMN – avec ag.	31.3	65.9	2.8	/	1.27
EDMA – sans ag.	87.0	12.1	/	0.9	1.77
EDMA – avec ag.	36.3	63.7	/	/	1.39

Figure III-18 : Spectres DRX et leurs analyses (pourcentage massique) par le logiciel MAUD des dépôts obtenus à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en eaux de mer naturelle et artificielle, avec et sans agitation

Par ailleurs, on remarque que les comportements électrochimiques, les faciès et les compositions des dépôts obtenus sont très similaires entre les expériences réalisées en eau de mer artificielle et en eau de mer naturelle (Figure III-17 et 18). Seule la présence en faible quantité de la calcite en eau de mer naturelle différencie les deux compositions. Le pH de l'eau de mer naturelle est légèrement moins basique (environ $\text{pH}=8$) que l'eau de mer artificielle ($\text{pH}=8.3$). Par ailleurs, la calcite possède un pH de précipitation inférieure à l'aragonite, respectivement 7.4 et 7.5 (Neville et Morizot, 2002). La calcite est possiblement favorisée par cette différence de pH du milieu. Également, comme évoqué dans le chapitre 1, les micro-organismes présents naturellement dans l'eau de mer peuvent avantager une forme allotropique du CaCO_3 au dépend d'une autre. Ces hypothèses restent à confirmer dans des études ultérieures.

L'agitation modifie considérablement la composition du dépôt calcomagnésien. Dans la suite de cette thèse, toutes les expériences ont été réalisées à l'aide d'un agitateur magnétique réglé à une vitesse de 300 tr/min et d'un barreau magnétique de 2.5 cm de long dans un bécher de 2L.

5. Influence de la température du milieu

Dans la littérature, beaucoup ont étudié les effets sur le dépôt calcomagnésien des températures ambiantes à froides (inférieures à 30°C) (Barchiche, 2004 ; Li *et al.*, 2014 ; Lin et Dexter, 1988 ; Touzain, 1996) mais pas sur des températures chaudes (supérieures à 30°C). Pourtant, la température des eaux lagunaires peuvent dépasser les 30°C (Salvat *et al.*, 2008). On s'est donc proposé d'évaluer les effets des températures chaudes (supérieures à 30°C) sur le dépôt calcomagnésien.

5.1. Courbes de polarisation

Tout d'abord, les courbes de polarisation, du potentiel de corrosion à -1,7 V/ECS à 1 mV/s, ont été tracées Figure III-19 afin de connaître les éventuels changements de comportement de l'acier galvanisé en eau de mer de la température ambiante à 60°C. Les courbes à 25, 35, 45 et 55°C n'ont pas été tracées dans le but d'alléger la figure.

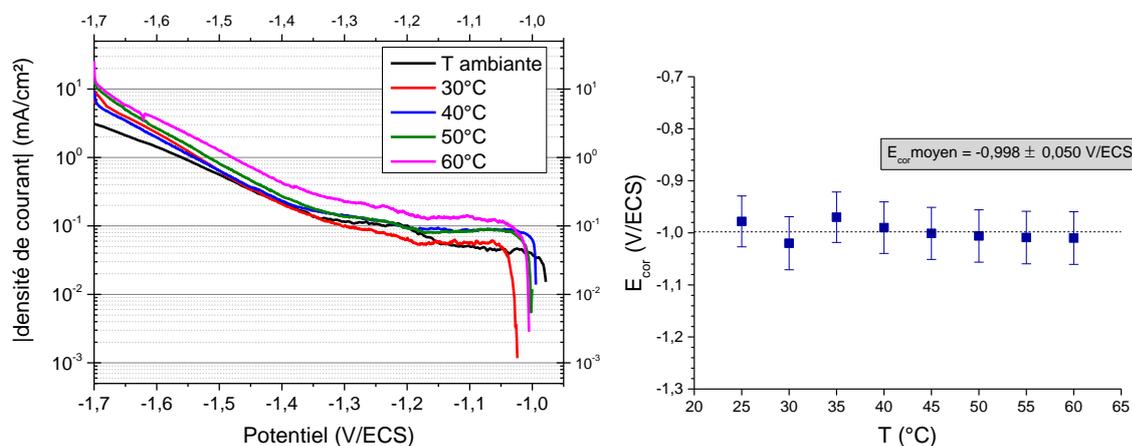


Figure III-19 : Courbes de polarisation du potentiel de corrosion à -1.7 V/ECS à 1 mV/s de la température ambiante à 60°C sur acier galvanisé en eau de mer artificielle et les potentiels de corrosion en fonction de la température

On observe clairement que le potentiel de corrosion n'est pas affecté par l'augmentation de la température dans l'eau de mer, pour des temps courts, il reste constant aux alentours de -0.998 V/ECS (Figure III-19). Par contre, la densité de courant de à laquelle se produit la réduction de l'oxygène augmente légèrement avec la température. C'est le résultat d'une compétition entre deux réactions qui sont la diminution de la concentration en dioxygène dissous et l'augmentation de la vitesse de diffusion du dioxygène (Yan *et al.*, 1993). Enfin, la cinétique de la réduction de l'eau est constante avec la température puisque la pente de celle-ci reste inchangée. Dans la suite, seules les températures à 25°C (ambiant), 35°C, 40°C et 50°C seront étudiées.

5.2. Formation du dépôt calcomagnésien par courant imposé

5.2.1. Suivis potentiométriques

Nous avons réalisé des polarisations à -200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, -400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et -500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en eau de mer artificielle de 25°C à 50°C pendant 72h sur acier galvanisé. On observe une décroissance très rapide du potentiel (environ 6h) pour atteindre des valeurs situées entre -1.55 V/ECS à 25°C et -1.63 V/ECS à 50°C (Figure III-20). Alors que ce potentiel reste stable durant toute la durée de la polarisation pour les plus basses températures (25°C et 35°C), on observe une remontée des potentiels des électrodes pour les températures les plus élevées (40°C et 50°C). Cette remontée est flagrante pour -200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ puisqu'elle démarre dès 30h de polarisation. Pour le courant de -300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ cette remontée semble démarrer plus tardivement (après 60h). Pour -500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, seule la température la plus élevée de 50°C montre une remontée de potentiel après 48h, tandis qu'à 40°C ce dernier continue à décroître progressivement jusqu'à -1.72V/ECS indiquant ainsi un blocage de l'électrode. On peut donc percevoir déjà que la

température va avoir un effet sur la composition du dépôt et/ou sur la corrosion résiduelle de la couche de zinc, voire une passivation du zinc, la réduction se ferait alors sur les défauts laissant l'acier en contact avec la solution (Zhang, 1996). En effet, une remontée de potentiel peut être incriminée soit à un décollement de la couche de CaCO_3 soit à la corrosion partielle de la couche de zinc comme nous l'avons vu précédemment.

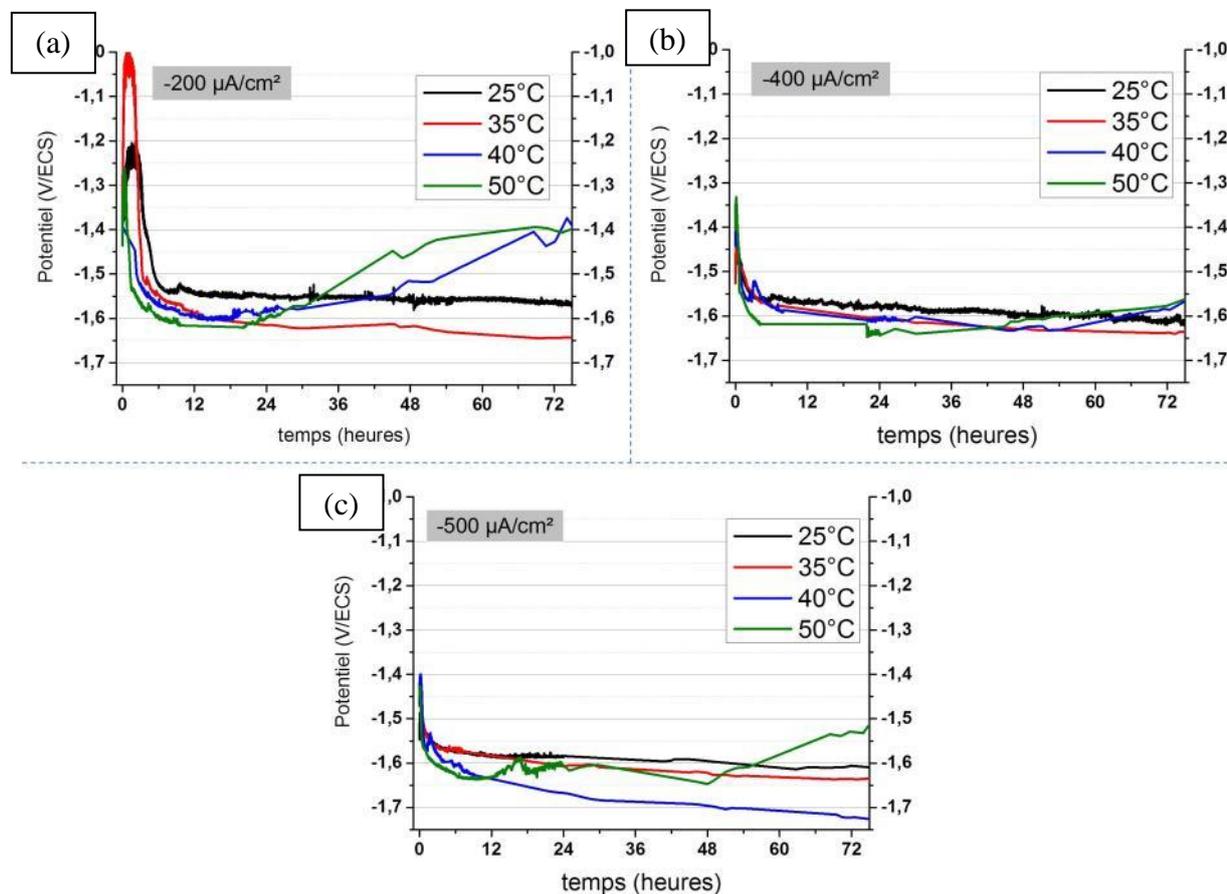


Figure III-20 : Courbes chronopotentiométriques sur acier galvanisé en eau de mer artificielle de 25°C à 50°C polarisés à (a) $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, (b) $-400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et (c) $-500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

5.2.2. Analyse surfacique des dépôts calcomagnésiens obtenus

Toutes les surfaces des dépôts ont été observées par MEB, couplé avec une analyse EDS afin d'évaluer l'influence de la température sur l'aspect du dépôt. La première constatation est que le dépôt n'est pas uniforme. En effet, il présente dans tous les cas des aspérités (orifices et tubulaires) (Figure III-21).

Pour une même température, l'augmentation de la densité de courant diminue le nombre et la taille des tubulaires. Ceci est même visible macroscopiquement par photographie optique. En effet, sur l'exemple à 50°C, on discerne de nombreux filaments à la surface du dépôt obtenu à $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, alors qu'à $-500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la surface est difficilement descriptible. Egalement, plus la densité de courant augmente et plus le nombre d'orifices augmente à la surface du dépôt.

Pour une même densité de courant, l'augmentation de la température diminue la densité des orifices et leur diamètre, contrairement aux tubulures où leurs densité et diamètre semblent augmenter.

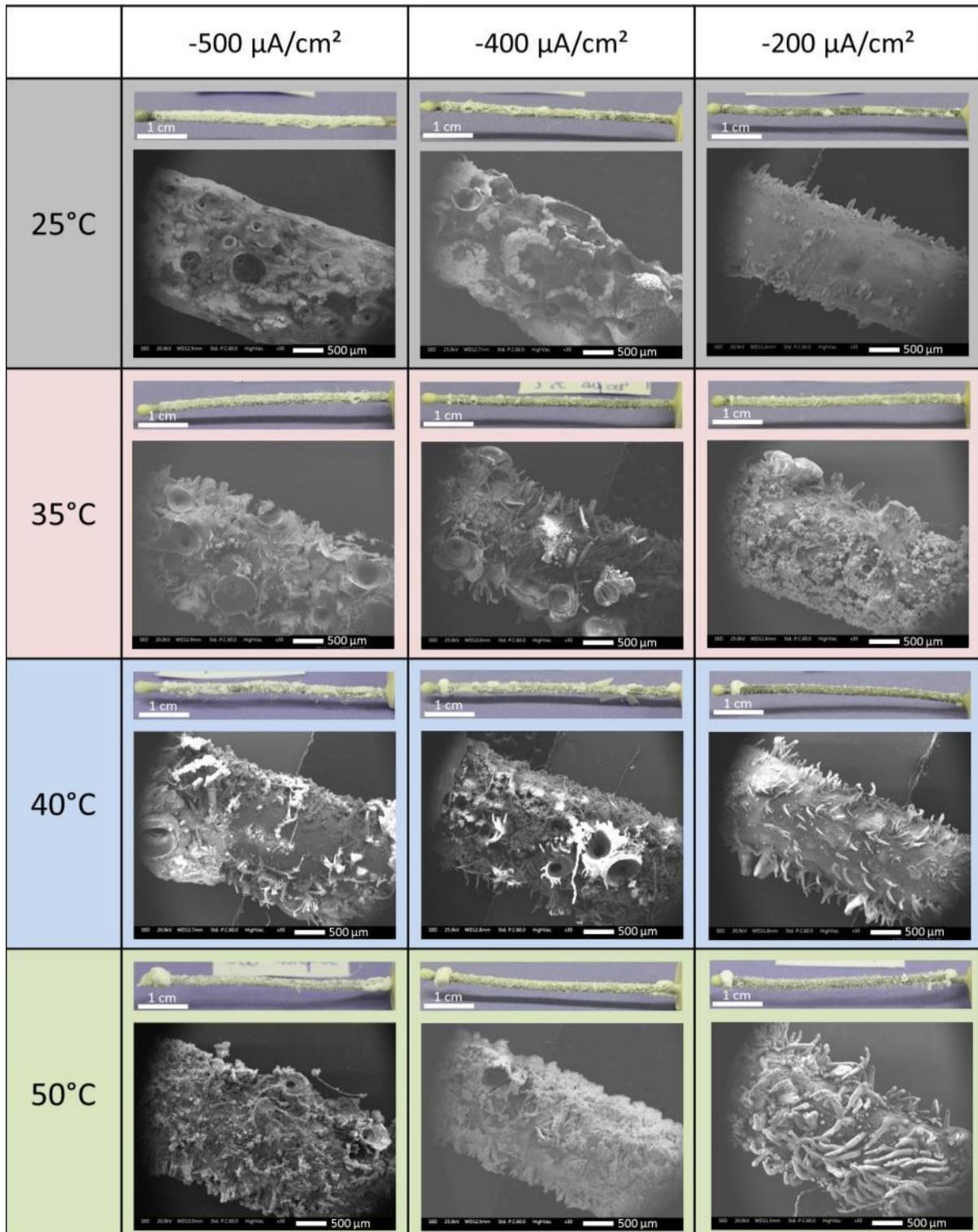


Figure III-21 : Photographies + images MEB des dépôts calcomagnésiens obtenus en eau de mer artificielle de -500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ à -200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de 25°C à 50°C

Les orifices sont les conduits permettant à l'hydrogène de s'échapper. En effet, les bulles d'hydrogène formées par la réaction de réduction de l'eau ont tendance à emprunter des chemins préférentiels partant de la surface métallique de l'électrode jusqu'à la surface du dépôt. Ce dégagement va entraîner une augmentation du pH local lors de son passage favorisant la formation de la brucite. Ces orifices sont donc principalement composés de brucite comme illustré sur la Figure III-22, qui montre l'analyse EDS d'un cratère observé sur l'électrode polarisée à $-500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à 35°C . Autour de ce cratère, on observe la présence de CaCO_3 , lieu où le pH est moins élevé favorisant sa précipitation.

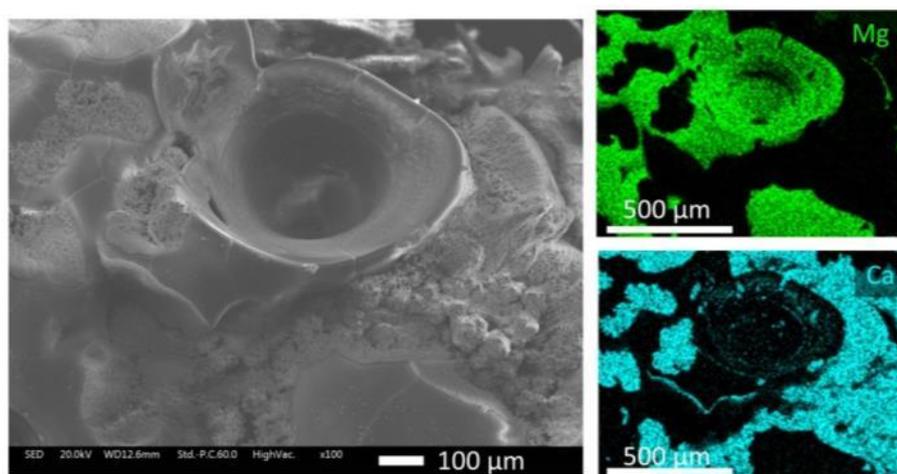


Figure III-22 : analyse EDS d'un orifice obtenu à $-500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à 35°C

A ma connaissance, la présence de ces tubulures n'a jamais été observée dans la littérature. Il semblerait que des germes d'aragonite se développent autour des bulles de dihydrogène et remonte en même temps que la bulle tente de s'échapper, qui reste au contact du dépôt par tension superficielle. On a donc un tube qui se forme jusqu'à ce que le dépôt finisse par boucher la sortie ou que la bulle s'échappe. Ces tubes sont recouverts d'aragonite et sont composés de brucite à l'intérieur (Figure III-23). Il est vraisemblable que la tubulure de brucite se dissolvent partiellement sur sa partie externe en contact avec l'eau de mer, permettant à l'aragonite de se former et renforçant ainsi sa rigidité.

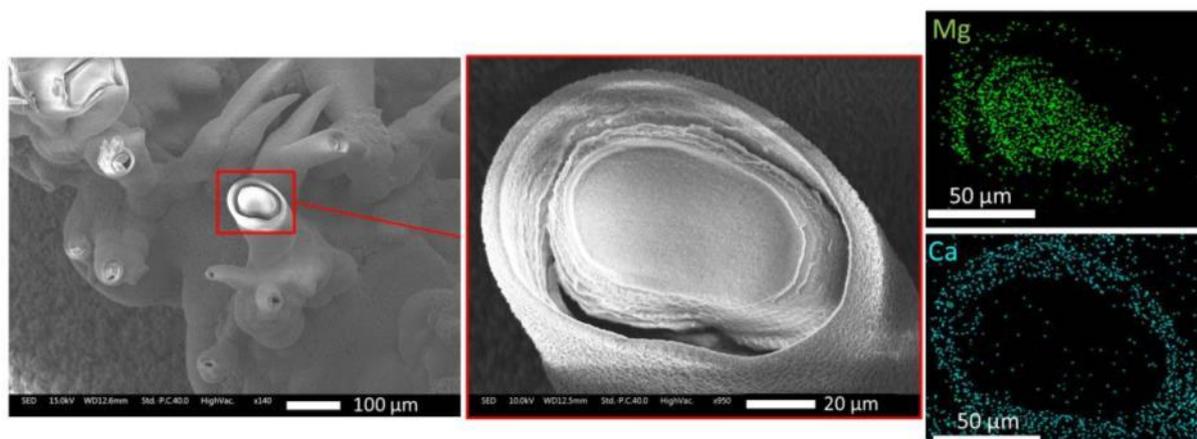


Figure III-23 : tubes observés sur la surface d'un dépôt calcomagnésien obtenu sur acier galvanisé à $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à 25°C

5.2.3. Analyse globale par DRX des dépôts

Après les expériences, les dépôts ont été grattés et analysés par DRX. Pour les 3 densités de courant et les 4 températures, l'allure générale des spectres est similaire. La Figure III-24 présente le comportement typique des spectres ne comportant que la brucite et l'aragonite. Seule l'intensité des pics caractéristiques évolue, signifiant un changement de la composition du dépôt par une modification du ratio Ca:Mg.

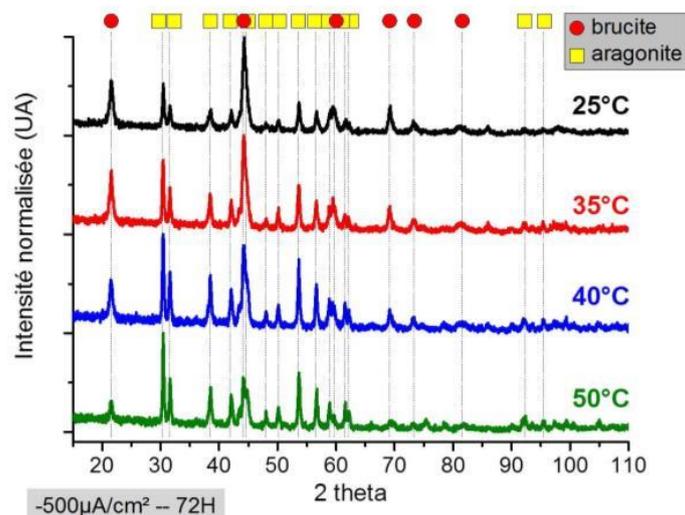


Figure III-24 : Diffractogrammes DRX caractéristiques du dépôt calcomagnésien obtenus dans de l'eau de mer artificielle à $-500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 72h de 25°C à 50°C

L'analyse par le logiciel MAUD utilisant l'affinement de Rietveld nous donne les proportions en aragonite et brucite présentes. Seules les proportions en aragonite sont représentées en Figure III-25. On observe une augmentation de la proportion d'aragonite lorsque la température augmente. Cette variation est d'autant plus visible que la densité de courant est grande. Seules les valeurs d'aragonite à 40°C semblent ne pas suivre cette variation. Les incertitudes dues à la difficulté de gratter le dépôt et aux erreurs provenant de l'analyse des résultats du logiciel MAUD sont estimées à 10%.

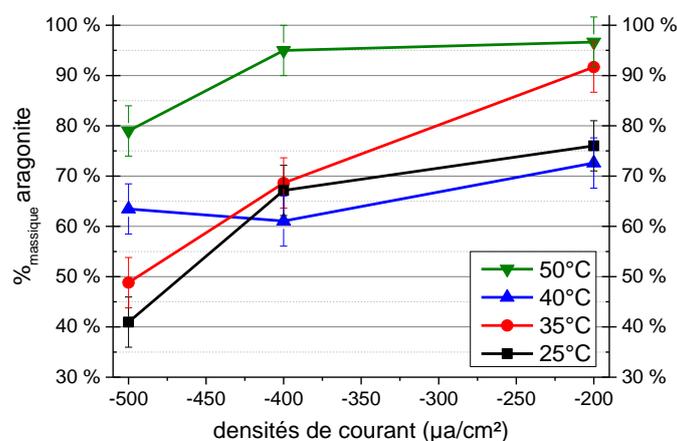


Figure III-25 : Proportion aragonite en fonction de la température et de la densité de courant

Ces résultats sont en accord avec la littérature puisque Li et al. avaient observé eux aussi que la présence d'aragonite augmentait avec la température. En effet, ils ont observé à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique, pendant 7 jours de polarisation d'un acier à $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en eau de mer naturelle, de 5°C à 30°C , que les boucles capacitatives mesurées augmentent. Celles-ci étant inversement proportionnelles à la surface active de l'électrode, ils en ont déduit que le dépôt était plus protecteur quand la température augmente. Une analyse EDS a montré que le ratio Ca:Mg augmente avec la température, concordant avec l'augmentation du caractère protecteur du dépôt. (Li *et al.*, 2014). Ces résultats sont également en accord avec la théorie qui prédit une précipitation plus importante du carbonate de calcium avec la température. Par contre, la théorie ne prend pas en compte la présence de brucite, qui dans nos conditions de forte polarisation devrait précipiter préférentiellement au détriment de l'aragonite. Par exemple, la quantité de brucite observée pour la polarisation à $-500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ passe de presque 60% à 25°C à environ 20% à 50°C . La question est donc de savoir si la température inhibe la précipitation de la brucite ou bien favorise sa dissolution, permettant ainsi à l'aragonite de précipiter en plus grande quantité.

5.2.4. Discussion sur l'effet de la température

L'eau de mer est un milieu très complexe et il est difficile de prédire le comportement de dépôt calcomagnésien sous l'effet de la température avec les données théoriques issues de la thermodynamique. En effet, la théorie nous dit que, dans l'eau de mer, la concentration en dioxygène dissous diminue lorsque la température augmente ($3.17 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ à 5°C et $2.11 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ à 25°C) alors que son coefficient de diffusion augmente ($1.61 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 5°C et $2.90 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 25°C) (Yan *et al.*, 1993). Nous avons également observé cet effet grâce à nos courbes de polarisation de la Figure III-19, où le palier de réduction du dioxygène augmente avec la température. En même temps, la concentration en CO_2 dissous diminue et par conséquent, la concentration en CO_3^{2-} , nécessaire à la formation du CaCO_3 , diminue (Yan *et al.*, 1993). Les publications antérieures se sont focalisées sur des fourchettes de températures de 0 à 30°C et observent plutôt une prédominance de la phase brucite lorsque la température augmente (Barchiche *et al.*, 2004 ; Lin et Dexter, 1988). Toutes ces valeurs théoriques sont donc contraires à nos observations.

Cependant, Ce *et al.* ont utilisé la thermodynamique pour calculer les constantes de solubilité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et de CaCO_3 à 30°C et 60°C (Ce et Paul, 2017). Ils obtiennent ainsi que la solubilité du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ augmente lorsque la température augmente alors que celle du CaCO_3 diminue avec la température. Ceci signifie que la brucite devrait avoir plus de mal à se former, alors que le carbonate de calcium précipiterait plus facilement lorsque la température augmente. Egalement, le calcul théorique des pH de première précipitation de ces deux composés présentent des valeurs plus faibles à 60°C qu'à 30°C , soit 8.01 pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et 6.66 pour CaCO_3 à 60°C dans l'eau de mer. Le pH de précipitation du CaCO_3 sera donc atteint plus rapidement dans l'eau de mer à température élevée. Par leurs calculs, on peut en déduire que la phase carbonate de calcium serait favorisée pour des températures supérieures à 30°C .

Un changement de comportement semble se profiler entre des températures inférieures à 30°C et celles supérieures à 30°C . En effet, inférieures à 30°C , la littérature indique que la phase

brucite augmente quand la température augmente. Les observations faites pour des températures supérieures à 30°C montrent une tendance inversée, la phase carbonate de calcium augmente avec la température. Ce phénomène mériterait d'être étudié de manière plus approfondie.

6. Synthèse

Beaucoup de paramètres ont été évalués dans ce chapitre et tous convergent vers un même point. L'utilisation de l'acier galvanisé comme électrode de travail complexifie l'étude durant les premiers stades de la formation du dépôt calcomagnésien. Par son aspect bi-métallique (acier recouvert de zinc), l'électrode n'a pas le même comportement suivant les cas d'étude.

Même avec un revêtement non dégradé et une couche de zinc uniforme, il faut adapter les paramètres électrochimiques afin d'éviter que son revêtement se détériore. Lorsque l'électrode est dans un domaine très cathodique, le dihydrogène résultant de la réduction de l'eau va s'accumuler entre l'acier et le revêtement de zinc jusqu'à détériorer et arracher le revêtement. L'électrode n'a, dans ce cas, plus une surface uniforme en zinc mais des endroits où l'acier est mis à nu. Nous avons montré que, sous polarisation, le courant ne circule pas uniformément au travers de l'électrode, l'acier étant, pour lui, un chemin préférentiel. Le zinc n'est donc plus sous protection cathodique et se corrode. Après seulement un mois de polarisation, le zinc semble avoir totalement disparu de l'électrode puisque on retrouve les masses et les compositions des dépôts calcomagnésiens obtenus sur acier brut dans les mêmes conditions. Il s'avère donc que l'électrode va se comporter comme du zinc dans les premiers instants (environ 15 jours), pour ensuite avoir un comportement proche de l'acier.

Dans ce chapitre, nous avons également mis en évidence qu'il faut imposer une densité de courant de $-150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ au minimum afin de former un dépôt calcomagnésien. En effet, en dessous de cette valeur, l'électrode va rester au potentiel de corrosion. Aussi, nous avons montré que le milieu environnant peut avoir une forte influence sur la composition du dépôt calcomagnésien. S'il y a peu de différence entre l'eau de mer artificielle et l'eau de mer naturelle, seule la présence de la calcite en faible quantité ($< 3\%$ massique) les différencie, l'agitation joue, elle, un rôle très important. La phase carbonate de calcium est 5 fois supérieure avec agitation que sans agitation. Le fait d'agiter la solution permet de générer un flux hydrodynamique qui va réduire la couche de diffusion, éjecter plus rapidement les ions OH^- formés à la surface de l'électrode et apporter de l'oxygène au métal.

Enfin, le dernier paramètre évalué dans ce chapitre est la température et s'est avéré plus complexe que nous l'imaginions. La littérature s'est intéressée principalement à l'effet de la température sur le dépôt calcomagnésien de 0 à 30°C. Il en ressort que, dans cette gamme de température, la brucite semble être favorisée lorsque la température augmente. Nous nous sommes intéressés à une gamme de température plus élevée (30°C à 50°C) et nous avons obtenu des résultats contraires à la littérature. En effet, lors de nos polarisations de $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à $-500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, nous avons observé une augmentation de la proportion en aragonite lorsque la température augmente. La publication de Ce et Paul confirme nos résultats puisqu'ils ont montré, grâce à des calculs basés sur la thermodynamique, que la solubilité de

la phase CaCO_3 diminue avec la température (de 30°C à 60°C) alors que celle du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ augmente (Ce et Paul, 2017). Ceci signifie que CaCO_3 , contrairement au $\text{Mg}(\text{OH})_2$, va se former plus facilement à forte température. De plus, même si la brucite précipite, sa dissolution sera également plus rapide favorisant la précipitation de CaCO_3 .

Références

- Amami, S., Lemaitre, C., Laksimi, A., et al. (2010). Characterization by acoustic emission and electrochemical impedance spectroscopy of the cathodic disbonding of Zn coating. *Corrosion Science*, 52(5), 1705-1710.
- ArcelorMittal. *Protection par galvanisation à chaud*.
- Azevedo, M. S. (2015). *Mécanismes de corrosion de l'acier revêtu d'alliage à base de ZnMgAl en tests accélérés et en environnement naturel*. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- Azmat, N. S., Ralston, K. D., Muddle, B. C., et al. (2011). Corrosion of Zn under acidified marine droplets. *Corrosion Science*, 53(4), 1604-1615.
- Barchiche, C. (2004). *Caractérisation et cinétique de formation des dépôts calcomagnésiens sur acier en eau de mer artificielle*. Thèse de l'Université de La Rochelle.
- Barchiche, C., Deslouis, C., Gil, O., et al. (2004). Characterisation of calcareous deposits by electrochemical methods: Role of sulphates, calcium concentration and temperature. *Electrochimica Acta*, 49(17-18), 2833-2839.
- Braterman, P. S. et Cygan, R. T. (2006). Vibrational spectroscopy of brucite: A molecular simulation investigation. *American Mineralogist*, 91(7), 1188-1196.
- Ce, N. et Paul, S. (2017). The Effect of Temperature and Local pH on Calcareous Deposit Formation in Damaged Thermal Spray Aluminum (TSA) Coatings and Its Implication on Corrosion Mitigation of Offshore Steel Structures. *Coatings*, 7(4), 52.
- Dafydd, H., Worsley, D. a. et McMurray, H. N. (2005). The kinetics and mechanism of cathodic oxygen reduction on zinc and zinc-aluminium alloy galvanized coatings. *Corrosion Science*, 47, 3006-3018.
- Depetris-Wery, M. et Ayedi, H. F. (2007). Électrozingage. *Techniques de l'Ingénieur*, 2(M1600).
- Galvazinc. *Technologies et procédés des revêtements de zinc*. Récupéré le 6 juillet 2017 de <http://www.galvazinc.com/la-galvanisation/le-zinc/technologies-et-procedés.html>
- Gillet, P., Biellmann, C., Reynard, B., et al. (1993). Raman Spectroscopic Studies of Carbonates Part I: High-Pressure and High-Temperature Behaviour of Calcite, Magnesite, Dolomite and Aragonite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 20(1), 1-18.
- Li, C., Du, M., Qiu, J., et al. (2014). Influence of Temperature on the Protectiveness and Morphological Characteristics of Calcareous Deposits Polarized by Galvanostatic Mode. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 27(1), 131-139.

- Lin, S. H. et Dexter, S. C. (1988). Effects of temperature and magnesium ions on calcareous deposition. *Corrosion*, 44(9), 615-622.
- Neville, A. et Morizot, A. P. (2002). Calcareous scales formed by cathodic protection—an assessment of characteristics and kinetics. *Journal of Crystal Growth*, 243(3-4), 490-502.
- Nguyen Dang, D., Gascoin, S., Zanibellato, A., et al. (2017). Role of brucite dissolution in calcium carbonate precipitation from artificial and natural seawaters. *Crystal Growth & Design*, 17, 1502-1513.
- Ogle, K., Baudu, V., Garrigues, L., et al. (2000). Localized Electrochemical Methods Applied to Cut Edge Corrosion. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(10), 3654-3660.
- Pilbáth, Z. et Sziráki, L. (2008). The electrochemical reduction of oxygen on zinc corrosion films in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 53(7), 3218-3230.
- Quantin, D. (2004). Galvanisation à chaud - Principe. *Techniques de l'Ingénieur, COR 1 530*.
- Salvat, B., Aubanel, A., Adjeroud, M., et al. (2008). Le suivi de l'état des récifs coralliens de Polynésie française et leur récente évolution. *Revue d'Ecologie (La Terre et la Vie)*, 63(1-2), 145-177.
- SinoConcept. *Le zingage*. Récupéré le 6 juillet 2017 de <http://www.sinoconcept.fr/info/13-zingage>
- Thébault, F., Vuillemin, B., Oltra, R., et al. (2008). Investigation of self-healing mechanism on galvanized steels cut edges by coupling SVET and numerical modeling. *Electrochimica Acta*, 53, 5226-5234.
- Touzain, S. (1996). *Etude de la structure des dépôts calcomagnésiens sur acier en eau de mer artificielle*. Thèse de l'Université de La Rochelle.
- Wroblowa, H. S. et Qaderi, S. B. (1990). The mechanism of oxygen reduction on zinc. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 295(1), 153-161.
- Yadav, A. P., Nishikata, A. et Tsuru, T. (2005). Oxygen reduction mechanism on corroded zinc. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 142-149.
- Yan, J.-F., White, R. E. et Griffin, R. B. (1993). Parametric Studies of the Formation of Calcareous Deposits on Cathodically Protected Steel in Seawater. *Journal of The Electrochemical Society*, 140, 1275-1280.
- Zanibellato, A. (2016). *Synthèse et études physico-chimiques d'un agglomérat calcomagnésien formé sur acier en milieu marin : un éco-matériau pour la protection du littoral*. Thèse de l'Université de La Rochelle.
- Zhang, X. G. (1996). *Corrosion and electrochemistry of zinc*. New York : Plenum.

Chapitre IV :

Le piégeage du nickel au sein d'un dépôt calcomagnésien

1. FORMATION D'UN DEPOT CALCOMAGNESIEN DANS UNE EAU DE MER DOPEE EN NICKEL EN 7 JOURS	- 108 -
1.1. SUIVIS CHRONOPOTENTIOMETRIQUES	- 108 -
1.2. CARACTERISATIONS DES DEPOTS OBTENUS EN PRESENCE DE NICKEL	- 111 -
1.2.1. <i>Analyse de surface par μ-spectroscopie Raman</i>	- 111 -
1.2.2. <i>Analyse de coupe transverse par MEB/EDS</i>	- 112 -
1.2.3. <i>Analyse de l'ensemble du dépôt par diffraction des rayons X</i>	- 114 -
1.3. ESTIMATION DU RENDEMENT D'INCORPORATION DU NICKEL	- 116 -
2. INFLUENCE DU TEMPS SUR L'INCORPORATION DU NICKEL	- 119 -
2.1. SUIVIS CHRONOPOTENTIOMETRIQUES	- 119 -
2.2. CARACTERISATION PAR DRX DES DEPOTS CALCOMAGNESIENS	- 121 -
3. DISCUSSIONS ET SYNTHESE.....	- 121 -
REFERENCES	- 124 -

Le nickel est un métal très utilisé de nos jours pour ses propriétés physiques (dur et malléable) et chimiques (stable, ne s'oxyde pas à température ambiante) (Société Eramet, 1996). Cependant, cette forte consommation de produits à base nickel a inévitablement conduit à une pollution environnementale. Toutes les étapes de production sont mises en cause : des activités minières à la production, jusqu'au recyclage des matériaux (Denkhaus et Salnikow, 2002). La Nouvelle-Calédonie possède une géologie très riche en nickel exploitée par une trentaine de mines à ciel ouvert (DIMENC, 2011). Ces activités industrielles, l'érosion des sols (qu'elle soit naturelle ou non) ou les poussières engendrées par ces activités peuvent entraîner la présence des métaux traces dans l'eau de mer (Goiran *et al.*, 2017 ; Migon *et al.*, 2007). C'est pourquoi, nous avons choisi dans un premier temps de capter et piéger l'ion nickel présent dans l'eau de mer lors de la formation d'un dépôt calcomagnésien. Ce chapitre a pour but d'évaluer et de comprendre sous quelle forme le nickel va précipiter lors de la croissance du dépôt calcomagnésien.

1. Formation d'un dépôt calcomagnésien dans une eau de mer dopée en nickel en 7 jours

Dans l'objectif d'utiliser le dépôt calcomagnésien comme un possible outil de remédiation de l'eau de mer, l'influence de la densité de courant sur le piégeage du nickel a été étudiée afin d'identifier les conditions optimales. Suite aux résultats obtenus dans le chapitre III, une gamme de densités de courant de $-150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a été étudiée. En effet, à ces densités de courant, on obtient un dépôt calcomagnésien de composition variant d'une majorité calcaire à $-150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (67% de CaCO_3) à une majorité brucitique à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (65% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$). L'expérience est réalisée dans un bécher de 2L d'eau de mer artificielle agitée par un barreau magnétique. Le sel de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est ajouté dans le bécher après 24h de polarisation. Ce délai évite la déposition du nickel métallique, sous l'influence du courant électrique, directement sur la surface de l'électrode (Gamburg et Zangari, 2011). Les 4 concentrations initiales en sels de nickel sont : 1.8 mg/L, 35.2 mg/L, 88.0 mg/L et 175.9 mg/L, respectivement appelées Ni_0 , Ni_{x20} , Ni_{x50} et Ni_{x100} . La première concentration utilisée, Ni_0 , correspondant à la solubilité du sel NiCl_2 dans l'eau de mer, on trouvera donc le nickel sous forme dissoute Ni^{2+} et précipitée $\text{NiCl}_{2(s)}$ dans l'électrolyte pour toutes les concentrations choisies. Ainsi, durant l'expérience, les ions Ni^{2+} seront toujours présents en solution par déplacement des équilibres de solubilisation vers la phase aqueuse lorsque le nickel dissous est consommé par le dépôt.

1.1. Suivis chronopotentiométriques

Le suivi électrochimique de la réponse en potentiel nous informe qu'après 7 jours, le potentiel de l'électrode sera similaire pour des densités de courant appliquées comprises entre -150 à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En effet, le potentiel atteint des valeurs comprises entre -1.5 V/ECS et -1.6 V/ECS , correspondant à la réaction de réduction de l'eau (Figure IV-1). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus au chapitre III, où la croissance d'un dépôt calcomagnésien sous ces densités de courant et dans une eau de mer sans contamination a été étudiée. On peut donc dire que la présence du nickel, même en forte concentration, ne modifie pas le potentiel de

l'électrode. De plus, comme observé en l'absence de Ni, les potentiels chutent d'autant plus rapidement que la densité de courant est forte. On observe, ici encore, une augmentation progressive du potentiel avec le temps pour la concentration Ni_{x50} . Ces légères augmentations sont peut-être dues à une dérive de notre électrode de référence fabriquée en laboratoire (chapitre II), ou alors aux prémices des effets de la corrosion du revêtement de zinc de l'acier galvanisé (chapitre III).

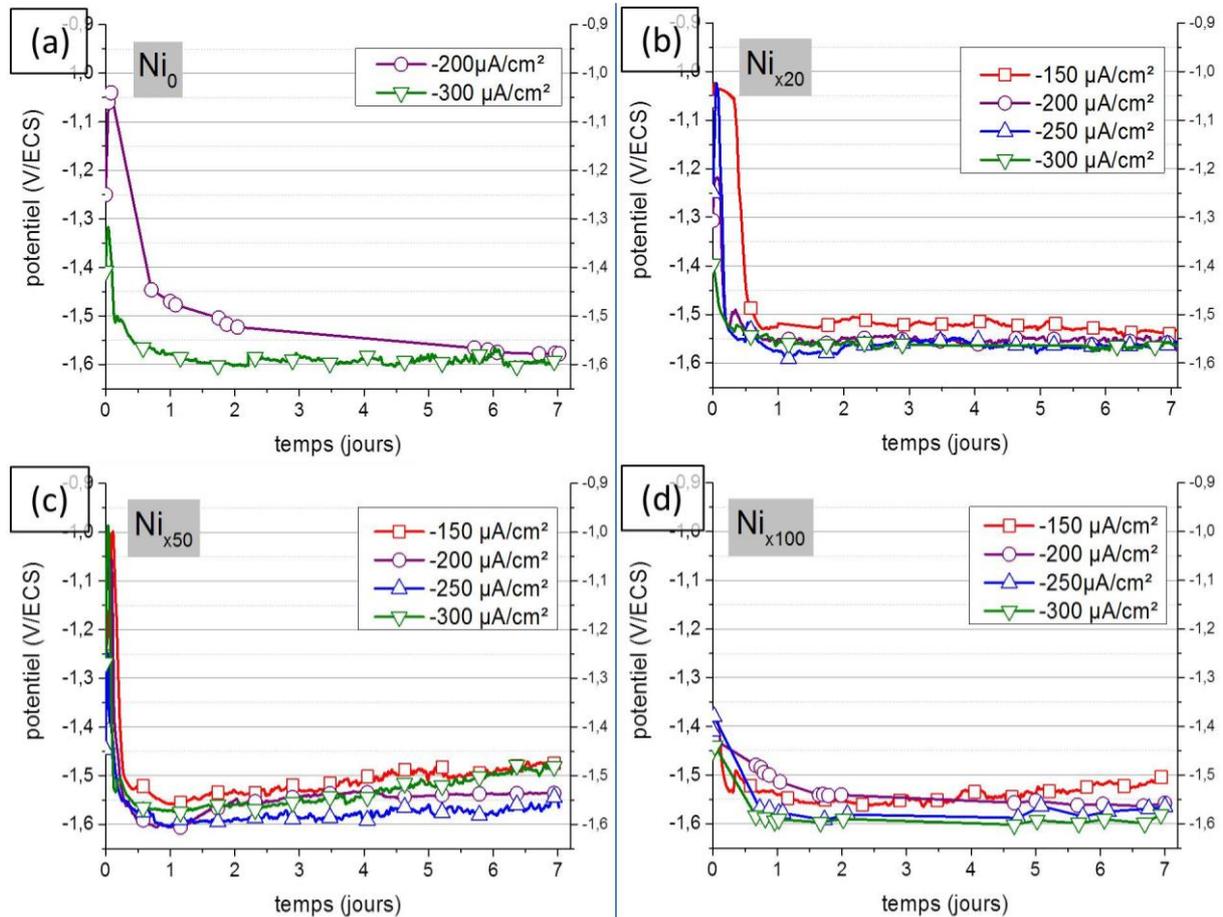


Figure IV-1 : Courbes chronopotentiométriques obtenues pour 4 densités de courant $-150 \mu A/cm^2$, $-200 \mu A/cm^2$, $-250 \mu A/cm^2$ et $-300 \mu A/cm^2$ sur acier galvanisé dans de l'eau de mer artificielle dopée avec 4 concentrations différentes en nickel (a) $Ni_0 = 1.8 \text{ mg/L}$, (b) $Ni_{x20} = 35.2 \text{ mg/L}$, (c) $Ni_{x50} = 87.9 \text{ mg/L}$ et (d) $Ni_{x100} = 175.9 \text{ mg/L}$

Les potentiels pris par les électrodes sont très proches après 7 jours mais cela ne signifie pas pour autant que les dépôts formés soient similaires. Les analyses DRX et μ -Raman détaillées plus loin montrent que la composition des dépôts diffère selon la densité de courant.

L'observation visuelle des dépôts (Figure IV-2) montre que la présence du nickel modifie la couleur du dépôt et plus la quantité de nickel présente dans l'eau de mer est importante, plus le dépôt calcomagnésien formé est vert. Cette couleur verte est vraisemblablement liée à la présence d'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$. Ce composé vert (Schweitzer et Pesterfield, 2010) est stable dans l'eau de mer à partir de $pH = 9$ (chapitre I) et le pH interfacial d'une électrode sous polarisation est supérieur à 9 (Deslouis *et al.*, 1997).

La présence de nickel dans l'eau de mer en forte concentration ne semble pas gêner la formation et la croissance en volume du dépôt car les épaisseurs obtenues sont quasiment identiques à celles sans dopage par le nickel après 7 jours de polarisation (chapitre III).

	-150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	-200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	-250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	-300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
<p>Ni₀ 1.76 mg/L</p> <p><i>1 cm</i></p> 	Non photographié		Non photographié	
<p>Ni_{x20} 35.18 mg/L</p> <p><i>1 cm</i></p> 				
<p>Ni_{x50} 87.95 mg/L</p> <p><i>1 cm</i></p> 		Non photographié		
<p>Ni_{x100} 175.89 mg/L</p> <p><i>1 cm</i></p> 				

Figure IV-2 : Photographies des électrodes polarisées 7 jours à -150, -200, -250 et -300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans l'eau de mer artificielle dopée en nickel : Ni₀ = 1.8 mg/L, Ni_{x20} = 35.2 mg/L, Ni_{x50} = 87.9 mg/L et Ni_{x100} = 175.9 mg/L

1.2. Caractérisations des dépôts obtenus en présence de nickel

1.2.1. Analyse de surface par μ -spectroscopie Raman

La μ -spectroscopie Raman nous donne une information localisée avec possibilité de pointer le faisceau laser sur les zones vertes du dépôt pour les caractériser. Deux types de spectres ont été obtenus. Le premier type de spectre (Figure IV-3(a)) indique la présence d'hydroxyde de nickel ($309, 446, 510 \text{ cm}^{-1}$ (Nan *et al.*, 2006)) et d'hydroxyde de magnésium ($280, 444, 3654 \text{ cm}^{-1}$ (Braterman et Cygan, 2006)). Les zones vertes sont donc clairement identifiées comme contenant du $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Cependant, le pic à 3580 cm^{-1} (Figure IV-4), caractéristique de la présence des hydroxydes du $\text{Ni}(\text{OH})_2$ n'est pas identifié. Taşköprü *et al.* ont observé que ce pic n'est pas visible pour des pH inférieurs à 10 (Taşköprü *et al.*, 2015). Le pH interfacial étant plutôt aux alentours de 9 (Deslouis *et al.*, 1997), on peut supposer que nous ne sommes pas dans les conditions favorables à son observation. Bien que le pic à 510 cm^{-1} soit bien marqué, signalant la présence de l'hydroxyde de nickel, l'intensité est plutôt faible. De plus, les caractéristiques cristallographiques du $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sont très proches (Tableau IV-1). Seul le paramètre de maille c diffère où il est plus faible de 0.17 \AA dans la maille $\text{Ni}(\text{OH})_2$ que $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Les différences étant minimes, il est difficile de les discriminer par μ -spectroscopie Raman et, comme nous le verrons par la suite, par diffraction des rayons X. Le deuxième type de spectre (Figure IV-3(b)) est obtenu par balayage du faisceau le long des dépôts. On observe les pics caractéristiques d'aragonite avec une forte intensité relative ($151, 206, 701-704, 1085 \text{ cm}^{-1}$ (Gillet *et al.*, 1993)), ceux de la brucite ($280, 444 \text{ cm}^{-1}$) et de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($446, 510 \text{ cm}^{-1}$). La surface des dépôts est donc composée d'une croûte d'aragonite, laissant place à la brucite seulement aux endroits où le dégagement de dihydrogène a lieu, *i.e.* dans les cratères comme observé précédemment. Ce qui laisse entendre que le nickel est, la plupart du temps, recouvert d'une couche d'aragonite et donc incorporé dans le dépôt calcomagnésien.

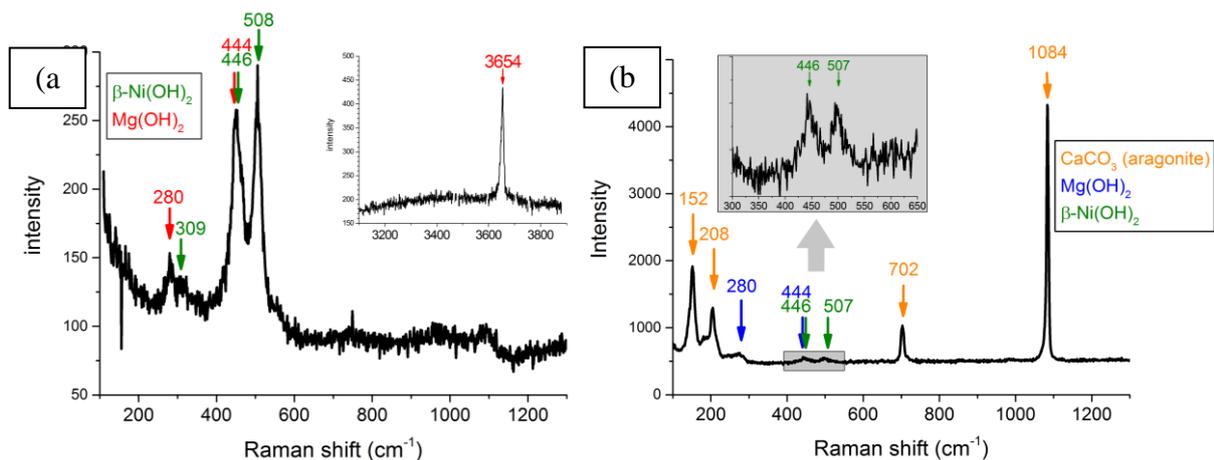


Figure IV-3 : Spectres Raman caractéristiques des "zones vertes" en surface des dépôts calcomagnésiens obtenus après 7 jours à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en eau de mer artificielle dopée (a) $\text{Ni}_{x20} = 35.2 \text{ mg/L}$ et (b) $\text{Ni}_{x50} = 87.9 \text{ mg/L}$

Bandes de vibration Raman (cm ⁻¹)		Modes de vibration (Bantignies et al., 2008)
Ni(OH) ₂ (Nan et al., 2006)	Mg(OH) ₂ (Braterman et al., 2006)	
309	280	E _g (R)
446	444	A _{1g} (T)
510		E _g (T) ou A _{1g} (T)
	803	E _g (R)
3580	3654	A _{1g}

Figure IV-4 : Bandes Raman et leurs modes de vibration du Ni(OH)₂ et Mg(OH)₂ (Bantignies et al., 2008 ; Braterman et Cygan, 2006 ; Nan et al., 2006)

	Ni(OH) ₂	Mg(OH) ₂
Système cristallin	hexagonal	hexagonal
Groupe de symétrie	P-3m1	P-3m1
Paramètres de maille	a = 3,126 Å c = 4,605 Å	a = 3,144 Å c = 4,778 Å
Volume de la maille	39,97 Å ³	40,90 Å ³

Tableau IV-1: Structures cristallines du Ni(OH)₂ et Mg(OH)₂ (International Centre for Diffraction Data (ICDD), 1999)

1.2.2. Analyse de coupe transverse par MEB/EDS

Des électrodes obtenues après 7 jours à -300 μA/cm² dans de l'eau de mer artificielle dopée avec Ni_{x50} = 87.9 mg/L ont été mises en résine, coupées à la tronçonneuse à précision puis polie jusqu'au grade 4000. Ces coupes transverses ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB) pour examiner la répartition des éléments au sein du dépôt et obtenir des informations sur la croissance du matériau. La Figure IV-5 montre une photographie de coupe transverse et son image MEB avec le détecteur BSE. Ce mode révèle un contraste de gris suivant le numéro atomique. Plus Z est grand et plus l'image sera claire (chapitre II). L'hydroxyde de nickel, facilement reconnaissable par sa couleur verte, est localisé un peu partout au sein du dépôt (Figure IV-5(a)) et les zones vertes semblent coïncider avec les zones plus claires et fracturées (Figure IV-5(b)).

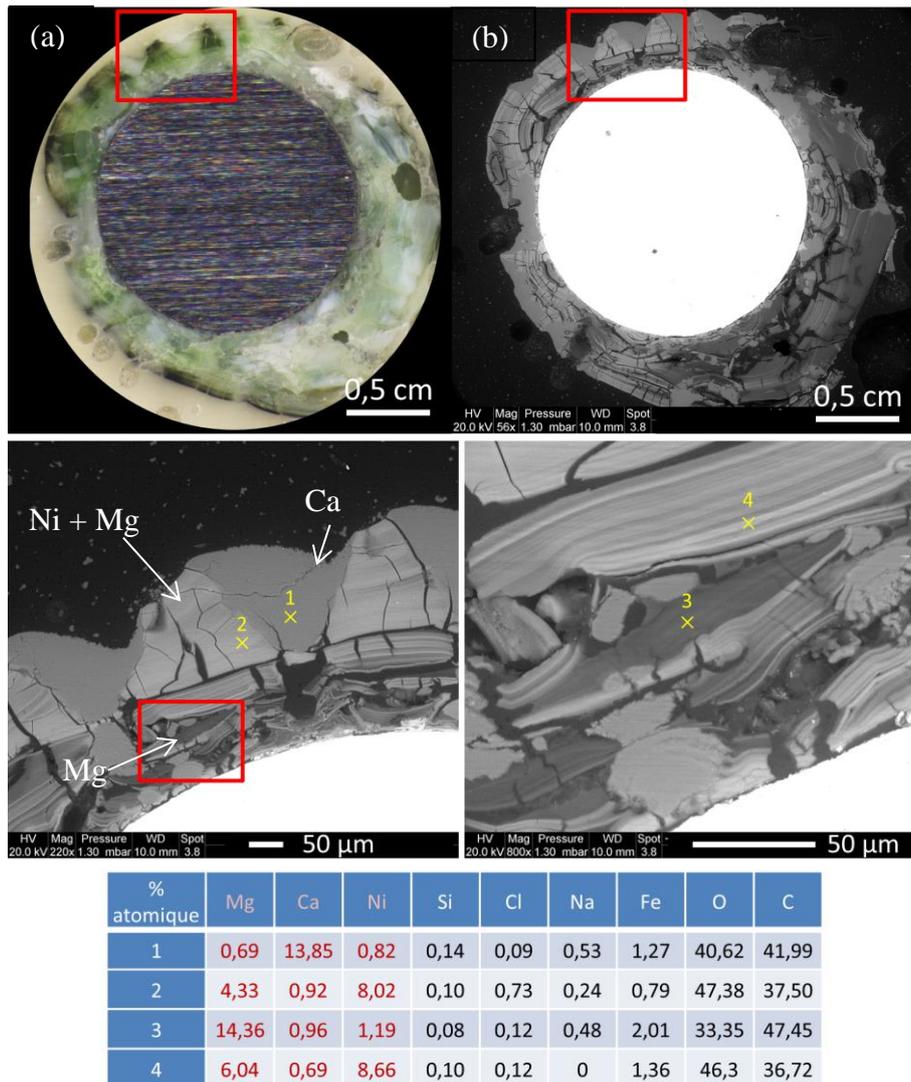


Figure IV-5 : Photographie d'une électrode obtenue après 7 jours à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans l'eau de mer artificielle dopée avec $\text{Ni}_{x50} = 87.9 \text{ mg/L}$ (a) photographie binoculaire (b) image MEB en mode BED + analyse EDS

L'image MEB de plus fort grandissement présente l'observation en détail de la zone délimitée par le rectangle rouge sur la Figure IV-5, en mode BSE. On constate un dégradé de nuances de gris correspondant au contraste en numéro atomique Z, le noir correspondant au carbone de la résine et le blanc représentant le fer de l'électrode métallique. Entre le noir et le blanc, le dépôt calcomagnésien a 3 niveaux de gris caractéristiques de 3 numéros atomiques différents : le magnésium ($Z=12$) en gris foncé, le calcium ($Z=20$) et le nickel ($Z=28$) en gris clair. Ceci est confirmé par l'analyse EDS. On distingue des "triangles" de nickel allant de l'électrode métallique vers l'extérieur, dont un des sommets est tourné vers la résine, pouvant correspondre au chemin que prennent les bulles de dihydrogène qui se forment lors de la réduction de l'eau à l'interface métal/eau de mer. Le magnésium est toujours présent lorsque le nickel est identifié. On peut donc supposer qu'ils précipitent aux mêmes endroits avec peut-être une compétition entre la formation des deux composés. Dans la partie interne du dépôt, on distingue clairement une croissance par strate du dépôt. Ce phénomène a déjà été observé lors de la croissance du dépôt calcomagnésien sur acier en eau de mer naturelle et sans nickel (Zanibellato, 2016). Ces travaux ont montré que lorsque le dépôt se trouve en contact avec

l'eau de mer (partie externe et poreuse), le pH de l'eau de mer, inférieur au pH de précipitation de la brucite, provoque la dissolution de $Mg(OH)_2$ et la précipitation de $CaCO_3$. Ceci a pour conséquence une croissance du dépôt sous forme de strates, composées de couches de $Mg(OH)_2$ recouvertes successivement par une fine épaisseur de $CaCO_3$. Dans notre cas, ces strates sont composées de structures cristallines contenant du nickel, du magnésium et du calcium. Le nickel est donc complètement incorporé dans la structure du dépôt.

1.2.3. Analyse de l'ensemble du dépôt par diffraction des rayons X

La cristallographie de $Ni(OH)_2$ est très proche de celle de la brucite (Figure IV-6), ils cristallisent tous deux dans une structure hexagonale et leurs paramètres de maille sont proches. Leurs pics caractéristiques révélés par DRX sont donc très proches. De plus, les concentrations en nickel dans l'eau de mer sont très inférieures à celle du magnésium et le rapport des concentrations Mg/Ni est supérieur à 70, même pour la plus forte concentration en nickel. Dans le dépôt, $Ni(OH)_2$ sera donc très minoritaire par rapport à $Mg(OH)_2$: la phase $Ni(OH)_2$ risque ainsi d'être difficile à discerner par DRX.

	$Ni(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$CaCO_3$ aragonite
Système cristallin	hexagonal	hexagonal	Orthorhombique
Paramètres de maille	a = 3,126 Å b = 4,605 Å	a = 3,144 Å c = 4,778 Å	a = 4,962 Å b = 7,968 Å c = 5,744 Å
Volume de la maille	39,97 Å ³	40,90 Å ³	227,11 Å ³

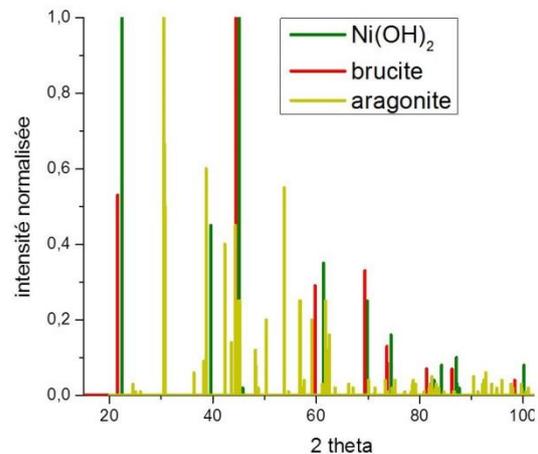


Figure IV-6 : paramètres cristallin de l'hydroxyde de nickel, de l'hydroxyde de magnésium et du carbonate de calcium sous sa forme aragonite (International Centre for Diffraction Data (ICDD), 1999)

Le dépôt formé à la surface de l'électrode au bout de 7 jours a été gratté puis broyé avant analyse. L'allure des spectres pour toutes les conditions (4 concentrations initiales en Ni et 4 densités de courant) est la même et seuls les spectres obtenus à $-250 \mu A/cm^2$ pour les différentes concentrations en dopants sont présentés (Figure IV-7). Seules deux phases sont identifiables, l'aragonite et la brucite, caractéristiques du dépôt calcomagnésien (Figure IV-7(a)) et comme attendu, $Ni(OH)_2$ n'a pas pu être identifié. Cependant, plus la concentration en nickel est grande dans l'électrolyte, plus les pics de brucite sont élargis (Figure IV-7(b)). En zoomant sur les trois premiers pics entre 20° et 33° , on remarque bien que le pic de brucite situé à 21.6° présente un élargissement lorsque la concentration augmente alors que le doublet d'aragonite ($30.5-31.7^\circ$) reste inchangé. Cet élargissement pourrait être dû à la présence de cristallites de petites tailles et/ou de micro-contraintes dans la phase brucitique. On peut donc supposer que la phase $Ni(OH)_2$, par sa présence, modifie l'élargissement des pics de brucite. En effet, le rapport des concentrations Mg/Ni étant très grand, statistiquement il y a beaucoup moins de chance que l'hydroxyde de nickel se forme par rapport à la brucite, la taille des

cristallites de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ seraient donc plus petits que ceux de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ainsi, la présence de nickel peut être suspectée par les effets observés sur les pics caractéristiques de brucite.

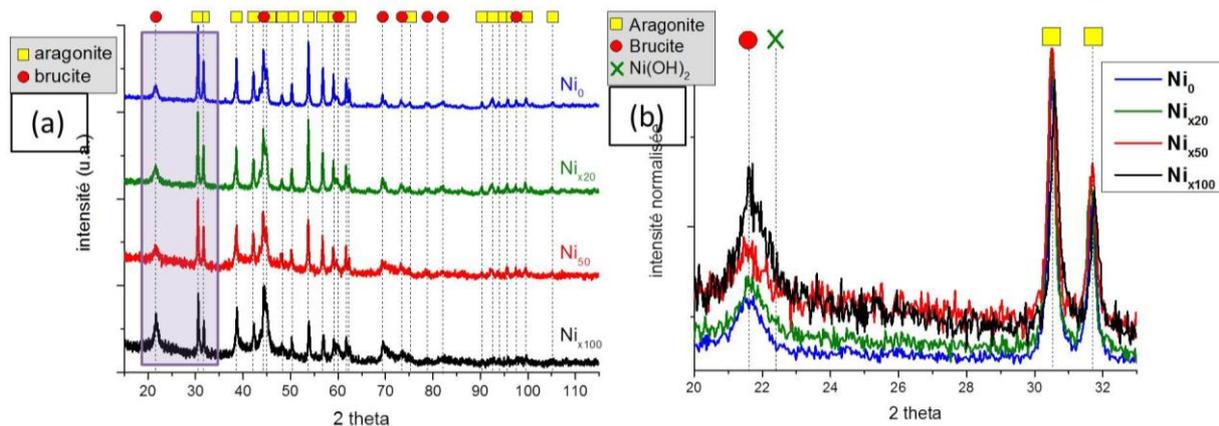


Figure IV-7 : Spectres DRX des dépôts calcomagnésiens obtenus après 7 jours à $-250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans de l'eau de mer artificielle dopée en nickel : $\text{Ni}_0 = 1.8 \text{ mg/L}$, $\text{Ni}_{20} = 35.2 \text{ mg/L}$, $\text{Ni}_{50} = 87.9 \text{ mg/L}$ et $\text{Ni}_{100} = 175.9 \text{ mg/L}$ (a) + zoom entre les angles de 20° et 33° (b)

Une quantification des phases brucite et aragonite est effectuée à partir des spectres DRX à l'aide du logiciel MAUD afin de calculer leur pourcentage massique (Figure IV-8). La densité de courant a une influence sur ces pourcentages (chapitre III), plus la densité de courant imposée est grande, plus la proportion en brucite est importante. Les fortes densités de courant vont engendrer la réaction de réduction de l'eau. Cette réaction va produire des ions OH^- , augmentant le pH interfacial. Les conditions interfaciales sont donc favorables à la précipitation de la brucite. En présence de nickel (Ni_{x20}), on retrouve les mêmes proportions calculées sans contaminant soit 35% brucite/ 65% aragonite après 7 jours de polarisation à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans l'eau de mer artificielle agitée (Chapitre III, paragraphe 4). La présence de nickel à faible concentration a donc peu d'influence sur la proportion brucite/aragonite du dépôt. Mais lorsque la concentration en nickel ajoutée dans l'eau de mer est plus importante, les rapports brucite/aragonite sont nettement modifiés. Ainsi, une forte concentration de nickel en solution semble augmenter la proportion en brucite et, mécaniquement, diminuer celle de l'aragonite. Mais l'analyse par MAUD prend en compte la surface des pics de diffraction de la brucite et il a été souligné au paragraphe précédent un élargissement des pics de la brucite en présence de nickel. La surface de pic serait alors surévaluée et proviendrait d'un mélange de brucite et de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Il est alors fort probable que l'augmentation de la quantité de brucite soit un biais liée à la présence de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ au sein du dépôt.

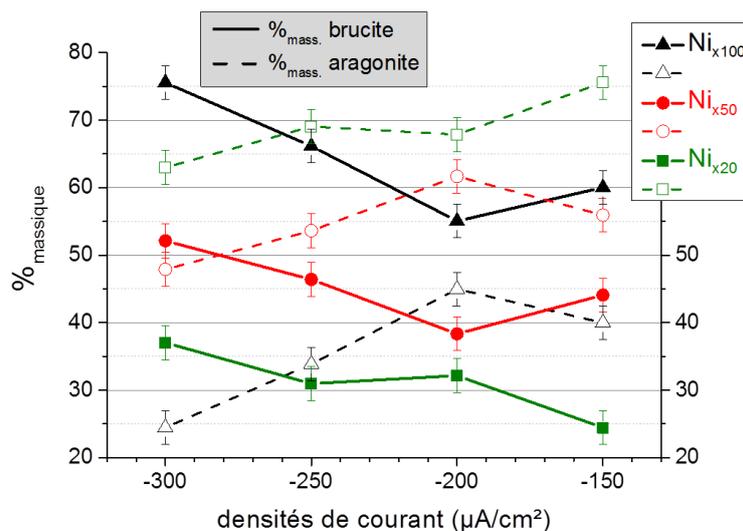


Figure IV-8 : évolution des pourcentages massiques en brucite (trait plein) et en aragonite (pointillés) des dépôts obtenus après 7 jours de -150 à -300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une eau de mer artificielle dopée en nickel : $\text{Ni}_{x20} = 35.2 \text{ mg/L}$, $\text{Ni}_{x50} = 87.9 \text{ mg/L}$ et $\text{Ni}_{x100} = 175.9 \text{ mg/L}$

1.3. Estimation du rendement d'incorporation du nickel

Les dépôts obtenus après 7 jours ont été analysés par ICP-OES ou par SAA afin de quantifier le nickel incorporé dans le dépôt. 20 mg de dépôt a été dissous dans 10 mL d'une solution aqueuse à 10% volumique de HNO_3 avant analyse.

A partir de la concentration massique de nickel, de calcium et de magnésium dans le dépôt, exprimée en mg de Ni (ou Ca ou Mg) par g de dépôt sec, la masse totale de l'élément est estimée par multiplication de la concentration massique par la masse de dépôt formé à la densité de courant utilisée, en admettant que la composition est homogène dans l'ensemble du dépôt.

Les pourcentages massiques dans le dépôt des trois éléments sont ensuite calculés par division de la masse de l'élément considéré par la masse de dépôt formé (Tableau IV-2).

Le rendement d'incorporation du nickel dans le dépôt est alors défini par le rapport de la masse initiale de l'élément nickel incorporé dans le dépôt sur la masse de l'élément nickel ajoutée dans l'eau de mer.

Masse de Ni dans l'électrolyte	Densités de courant $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Masse de dépôt formé (mg)	Masses dans le dépôt (mg)			Pourcentage massique dans le dépôt			Rendement incorporation de Ni
			Ca	Mg	Ni	Ca	Mg	Ni	
Ni_0 0.9 mg	-300	145,4	40,64	14,03	0,21	27,95 %	9,65 %	0,14 %	23,8 %
Ni_{x20} 17.4mg	-150	58,0	n.a.	n.a.	1,1	n.a.	n.a.	1,9 %	6,5 %
	-200	103,5	24,4	5,2	1,5	23,5 %	5,0 %	1,4 %	8,6 %
	-250	143,8	34,4	8,0	2,1	23,9 %	5,5 %	1,5 %	12,3 %
	-300	170,0	40,2	10,8	2,8	23,6 %	6,3 %	1,6 %	16,0 %
Ni_{x50} 43.4 mg	-150	47,9	n.a.	2,8	3,6	n.a.	5,9 %	7,5 %	8,3 %
	-200	62	n.a.	n.a.	6,5	n.a.	n.a.	10,5 %	14,9 %
	-250	100,1	22,1	5,0	7,9	31,1 %	5,0 %	7,9 %	18,2 %
	-300	84,2	n.a.	4,9	9,0	n.a.	5,8 %	10,6 %	20,7 %
Ni_{x100} 86.9 mg	-150	82,1	8,9	4,5	8,4	10,8 %	5,5 %	10,2 %	9,6 %
	-200	104,7	14,5	4,0	10,9	13,9 %	3,8 %	10,4 %	12,5 %
	-250	108,5	9,9	4,1	12,6	9,1 %	3,9 %	11,6 %	14,5 %
	-300	123,0	11,4	5,4	17,9	9,2 %	4,3 %	14,5 %	20,6 %

Tableau IV-2 : masses de calcium, magnésium et nickel contenues dans le dépôt pour 4 concentrations en nickel ajoutées dans l'eau de mer et pour 4 densités de courant imposées (n.a. = non analysé)

Les pourcentages massiques de Ca et Mg varient peu en fonction de la densité de courant imposée (Figure IV-9) pour une concentration en nickel donnée. Par contre, le pourcentage massique en calcium obtenu pour Ni_{x20} est beaucoup plus élevé que pour Ni_{x100} . Ceci n'est pas observé pour le magnésium. Cette différence de teneur en calcium s'observe également par DRX puisque le pourcentage d'aragonite diminue avec l'augmentation de la concentration en nickel en solution (Figure IV-8).

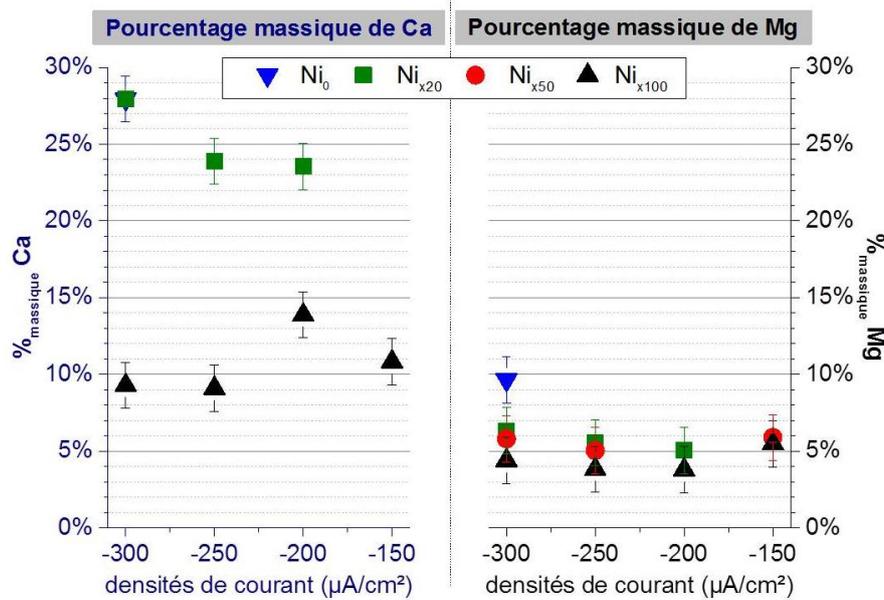


Figure IV-9: Variations du pourcentage massique de Ca et Mg en fonction de la densité de courant imposée et de la concentration initiale en nickel

La masse de nickel présente dans le dépôt varie fortement avec la densité de courant (Figure IV-10(a)). Quel que soit la masse de nickel ajoutée dans l'eau de mer, la masse de nickel piégé est double lorsque la densité de courant varie de -150 et -300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Il y a donc plus de nickel piégé dans le dépôt calcomagnésien à forte polarisation. Comme observé sur les images MEB en coupe transverse (Figure IV-5), l'hydroxyde de nickel semble précipiter dans les zones où précipite la brucite. Or, nous savons que la brucite est favorisée lorsque la polarisation est forte (chapitre III). Il en est donc de même pour l'hydroxyde de nickel. Les pentes des courbes de la masse de nickel en fonction de la densité de courant est d'autant plus grande que la masse de nickel ajoutée dans l'eau de mer est grande. Cet effet est donc d'autant plus marqué que la masse de nickel dans l'eau de mer est grande.

Le rendement d'incorporation du nickel dans le dépôt (masse de nickel incorporée dans le dépôt/masse de nickel ajoutée dans l'eau de mer) augmente également avec la densité de courant et ce quel que soit la masse de nickel ajoutée dans l'eau de mer (Figure IV-10(b)). A -300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et pour les quatre masses de nickel ajoutés, près de 20 ± 4 % du nickel a été piégé dans le dépôt, ce qui correspond au plus haut rendement obtenu pour 7 jours de polarisation. A -150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, le rendement est de 8 ± 3 %.

Les rendements d'incorporation peuvent être similaires à une condition donnée mais les pourcentages massiques de nickel incorporé dans le dépôt dépendent de la masse de nickel ajoutée dans l'eau de mer. Par exemple, pour le dépôt obtenu à -300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une eau de mer dopée avec 86.9 mg de Ni (Ni_{x100}), 17.9 mg de nickel a été incorporé ce qui représente un pourcentage massique de 15% (Tableau IV-2). Dans les mêmes conditions mais avec un dopage à 17.4 mg de Ni (Ni_{x20}), 2.8 mg de nickel a été incorporé ce qui représente un pourcentage massique de 1.6%.

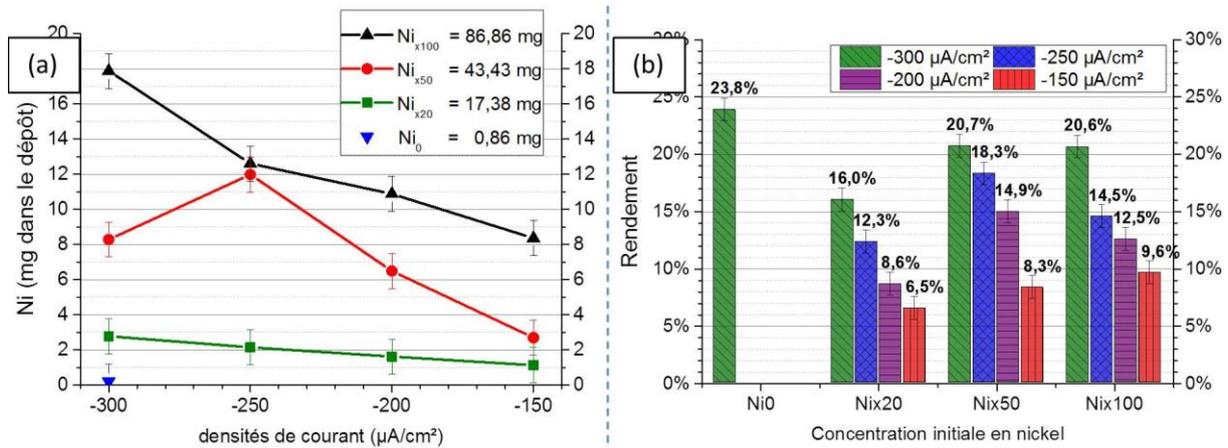


Figure IV-10 : (a) variation de la quantité de nickel incorporé dans le dépôt calcomagnésien pour différentes masses de nickel ajoutées dans l'eau de mer (b) variation du rendement (rapport de la quantité incorporée sur la quantité introduite initialement) en fonction de la densité de courant et de la concentration initiale en nickel dans l'eau de mer

Ces expériences de 7 jours, de courte durée, ont montrées que lors de la formation du dépôt calcomagnésien, le nickel précipite sous la forme $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Donc une troisième espèce compose le dépôt calcomagnésien. La proportion du nickel précipité dans le dépôt dépend de la quantité de nickel ajoutée dans l'eau de mer mais également de la densité de courant. Une forte densité de courant favorise les formes hydroxydes et donc la formation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

2. Influence du temps sur l'incorporation du nickel

La question ici est de savoir si le rendement d'incorporation du nickel augmente avec la durée de la polarisation et donc avec la croissance du dépôt calcomagnésien. Les dépôts calcomagnésiens ont donc été formés dans de l'eau de mer artificielle dopée avec du nickel à $\text{Ni}_{x20} = 35.2 \text{ mg/L}$ (soit 17.4 mg de l'élément Ni) sous une polarisation de $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, mais pour des durées allant de 8 à 30 jours. Les quantités de nickel incorporé ont ensuite été analysées par ICP-OES.

2.1. Suivis chronopotentiométriques

Le suivi de la réponse en potentiel lors de la formation du dépôt calcomagnésien à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ montre que le potentiel évolue très peu durant les 15 premiers jours, il se stabilise aux alentours de -1.6 V/ECS (Figure IV-11). L'électrode polarisée 8 jours présente un potentiel légèrement moins cathodique (-1.55 V/ECS) que celles polarisées pendant 15 et 30 jours. Cette légère différence provient soit d'une dérive de l'électrode de référence, soit d'un blocage légèrement différent de la surface active. Après 15 jours, le potentiel remonte progressivement et tend vers -1.3 V/ECS . Cette remontée de potentiel a déjà été observée sur la formation longue durée et sans nickel du dépôt calcomagnésien sur acier galvanisé (chapitre III). Elle est donc liée à la corrosion/dégradation de la couche de zinc avec le temps. Le potentiel pris par l'électrode devient alors celui d'un acier carbone polarisé dans les mêmes conditions.

Les photographies des électrodes (Figure IV-11) montrent qu'après 8 jours de polarisation, le dépôt ne semble pas recouvrir uniformément la surface métallique. On observe des îlots et quelques orifices, dû au dégagement de dihydrogène, visibles à l'œil nu et des zones vertes caractéristiques de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sont visibles par endroit, souvent proches des cratères riches en $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Après 14 jours de polarisation, le nombre d'orifices a nettement augmenté et le dépôt semble uniforme et verdâtre sur toute la surface. A 30 jours de polarisation, un grand nombre de tubulures réparties sur toute la surface sont observables et les gros orifices ont disparu.

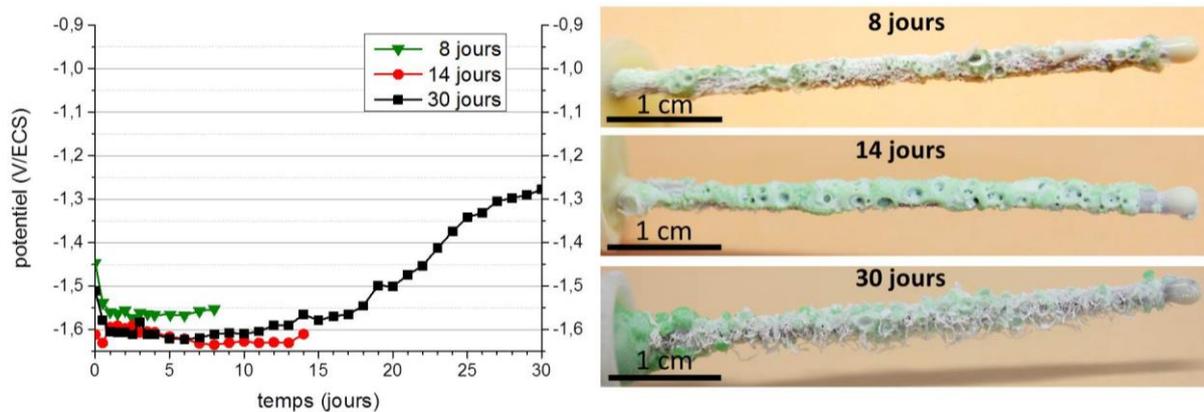


Figure IV-11 : Suivis chronopotentiométriques lors de la formation de dépôt calcomagnésien à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans de l'eau de mer artificielle avec $\text{Ni}_{x20} = 35.2 \text{ mg/L}$ pendant 8, 14 et 30 jours et photographies des dépôts obtenus

Les courbes chronopotentiométriques révèlent que le potentiel est toujours très cathodique à 8 jours, la réduction de l'eau a lieu à l'interface métal/eau de mer et provoque le dégagement de H_2 . En parallèle, la photographie montre la présence de la couleur verte par îlots sur la surface métallique. Avec le temps, le dégazage du dihydrogène brise très probablement le dépôt d'où la présence d'orifices. Du dihydrogène peut également s'accumuler au niveau de l'électrode, sous le revêtement de zinc. Au fur et à mesure, le gaz peut faire craquer la couche de zinc et s'échapper formant de nouvelles cavités dans le dépôt. Si le revêtement se détériore avec le temps, l'acier est mis à nu et le potentiel pris par l'électrode augmente et tend vers des valeurs moins cathodiques comme le montre la Figure IV-11. Le revêtement de l'électrode métallique n'est plus uniforme et on se retrouve en présence d'une électrode bi-métallique constituée de zinc et d'acier. Comme vu précédemment, le courant circule préférentiellement à travers l'acier. Il semblerait que des germes d'aragonite se développent autour des bulles de dihydrogène et remonte en même temps que la bulle tente de s'échapper. On a donc un tube qui se forme jusqu'à ce que le dépôt finisse par boucher la sortie ou que la bulle s'échappe (chapitre III).

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ se forme de la même manière que $\text{Mg}(\text{OH})_2$, il est alors concevable qu'ils précipitent aux mêmes endroits du dépôt. Le passage du dihydrogène augmente le pH localement favorisant la formation des hydroxydes. L'analyse DRX et la quantification des éléments présents dans le dépôt va permettre d'effectuer un lien entre le pourcentage de brucite et celui du nickel piégé.

2.2. Caractérisation par DRX des dépôts calcomagnésiens

La quantification des spectres DRX par le logiciel MAUD permet de déterminer la proportion de brucite et d'aragonite présents dans les dépôts, la présence de nickel n'étant pas détectée (Figure IV-12(a)). Après 8 jours, le dépôt est majoritairement composé d'aragonite (63%) puis sa proportion diminue au cours du temps. Les proportions s'inversent au bout de 30 jours où la brucite devient majoritaire (57.4% de brucite et 42.6% d'aragonite). Par ailleurs, ces résultats après 1 mois coïncident avec les valeurs obtenues après 1 mois de polarisation dans une eau de mer non dopée en nickel (chapitre III, paragraphe 2-3 et 3-1). A nouveau, la présence de nickel ne semble pas avoir d'influence sur la composition du dépôt.

La masse de nickel incorporé dans le dépôt augmente avec le temps (Figure IV-12(b)). Après 14 jours de polarisation, 41% du nickel ajouté dans l'eau de mer est piégé dans le dépôt calcomagnésien. Après 30 jours, c'est 52% du nickel qui est piégé. Comme discuté précédemment, l'augmentation de la proportion de brucite mesurée par MAUD est certainement un biais causé par l'élargissement des pics de la brucite en présence d'hydroxyde de nickel.

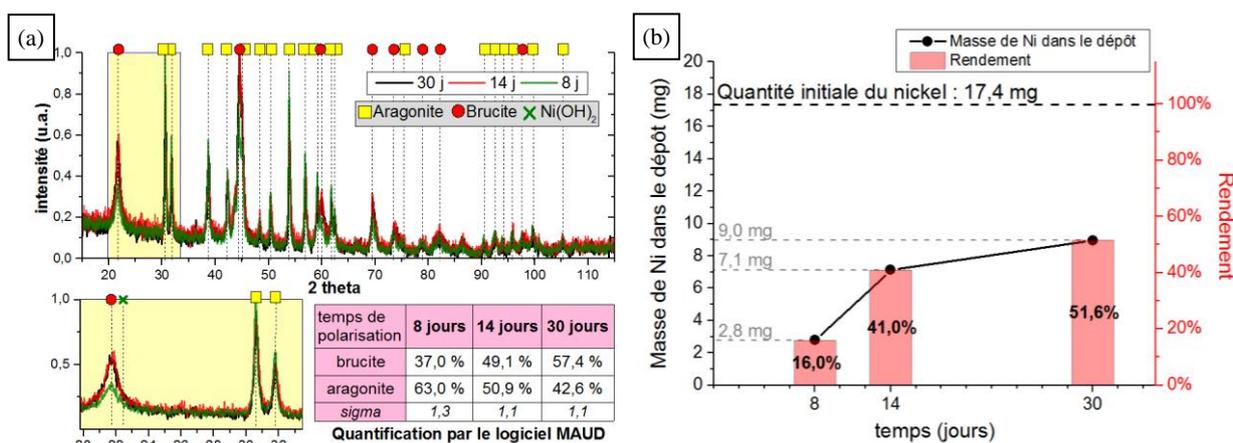


Figure IV-12 : (a) spectres DRX + pourcentage brucite/aragonite (sigma étant un facteur de qualité de la quantification par le logiciel MAUD et devant être compris entre 1 et 2) et (b) masse de nickel incorporé dans les dépôts ainsi que les rendements (quantité mesurée/ quantité initiale en solution) pour les dépôts calcomagnésiens obtenus sous $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une eau de mer contaminée en nickel (Ni_{x20}) après 8, 14 et 30 jours.

Ces expériences montrent donc un véritable effet du temps sur le rendement d'incorporation du nickel dans le dépôt. Avec un rendement de 52% en 1 mois, on peut s'attendre à ce que le nickel de l'eau de mer précipite tant que la solution n'est pas appauvrie et que l'électrode est maintenue sous polarisation.

3. Discussions et synthèse

L'idée étant d'utiliser la formation du dépôt calcomagnésien comme processus de remédiation de l'eau de mer, l'objectif premier de ce chapitre est d'étudier s'il est possible d'avoir des éléments autres que le calcium et le magnésium au sein du dépôt et l'incorporation du nickel a été testée. La thermodynamique indique que dans l'eau de mer et à pH basique, le composé du

nickel le plus stable est sa forme hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Ce composé est facilement reconnaissable par son aspect verdâtre.

La présence de nickel en forte concentration dans l'eau de mer (de 1.8 mg/L jusqu'à 175.9 mg/L de NiCl_2 soit de 7.4×10^{-6} à 7.4×10^{-4} mol/L) ne gêne pas la formation du dépôt calcomagnésien. Sous des densités de courant imposées comprises entre -150 à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, le potentiel pris par l'électrode se situe entre -1.5 et -1.6 V/ECS, domaine où la réduction de l'eau a lieu. Le nickel présent en solution précipite au sein du dépôt calcomagnésien sous sa forme hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$, en accord avec la thermodynamique. Malheureusement, le nickel ne présente pas de pics marqués lors de l'analyse par diffraction des rayons X. L'hydroxyde de nickel ayant des paramètres cristallographiques très proches de celles de la brucite, il provoque un élargissement des pics de brucite qui eux, sont bien définis. On suppose que ce phénomène est dû à des cristallites plus petites et moins nombreuses que celles du composé à base magnésium. Cependant, le $\text{Ni}(\text{OH})_2$ fait entièrement partie du dépôt puisque des strates comportant du nickel, du calcium et du magnésium sont visibles par analyse MEB des coupes transverses des dépôts. Nous avons bien la confirmation que le nickel, en plus du calcium et du magnésium, précipite pour former un dépôt mixte calcomagnésien- $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Le nickel précipitant sous sa forme hydroxyde, il est en compétition avec la brucite et se forme aux mêmes endroits et la précipitation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est en une étape. Le nickel et le magnésium sous leur forme ionique, s'associent à deux ions OH^- présents en solution. Les ions hydroxydes sont produits suite à la réduction du dioxygène dissous et de l'eau à l'interface métal/eau de mer. Tant que l'électrode métallique est sous tension, les réactions de réductions ont lieu et les concentrations interfaciales d'hydroxydes ne sont pas limitants pour la formation des hydroxydes. Cependant, la quantité de nickel est très inférieure à celle du magnésium dans la solution. De plus, les solubilités de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sont différentes. La brucite va se former plus facilement que le $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Chieng et Nancollas, 1982 ; Renard *et al.*, 1976). Par ailleurs, le $\text{Ni}(\text{OH})_2$ précipite à des pH inférieurs au $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Tableau IV-3), il précipite donc avant la brucite lors de la production des ions hydroxydes. Il y a donc une réelle concurrence entre ces deux composés.

Concentration ionique dans l'eau de mer (mol/L)		Constante de solubilité K_s	pH de précipitation
Mg^{2+}	5.49×10^{-2}	1.26×10^{-11}	9.2
Ni^{2+}	7.40×10^{-6}	1.6×10^{-16}	8.7

Tableau IV-3 : calculs des pH de précipitation du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et du $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à partir des produits de solubilité (Chieng et Nancollas, 1982 ; Renard *et al.*, 1976) et des concentrations ioniques dans l'eau de mer de Mg^{2+} et Ni^{2+} : $K_s = [\text{M}^{n+}][\text{OH}^-]^n$ donc $\text{pH} = -\log(10^{-14}/[\text{OH}^-])$

En ce qui concerne les potentialités d'utiliser la formation du dépôt calcomagnésien comme outil de remédiation, il faut retenir que la masse de nickel incorporé dans le dépôt dépend dans un premier temps de celle contenue dans l'eau de mer et qu'elle augmente avec celle de l'eau de mer. Le procédé ne semble donc pas limité à une quantité maximale mais suit la concentration en nickel dans l'eau de mer. Ce résultat est difficile à interpréter. En effet, les concentrations en nickel ajoutées étant supérieures à la solubilité du nickel dans l'eau de mer, la solution d'eau de mer est dans tous les cas saturée en nickel. De ce fait, lorsque le nickel

dissous est "consommé" par le dépôt calcomagnésien, l'équilibre de précipitation est déplacé et le nickel sous forme de sel est solubilisé (Figure IV-13). Théoriquement, la concentration en ion nickel Ni^{2+} dans l'eau de mer est donc constante et égale à la solubilité du nickel dans ces conditions et ce pendant les 7 jours d'expériences. De plus, la concentration en Ni^{2+} à l'interface dépôt/eau de mer est également constante car le milieu est agité. A travers la couche de diffusion, la concentration en nickel dissous diminue car il précipite sous sa forme hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ lorsque les conditions de pH sont favorables. Après considération de ces équilibres chimiques, il est difficile d'expliquer que la masse de nickel incorporée augmente avec la masse de nickel ajoutée dans l'eau de mer. Cette dernière, limitée par l'équilibre de solubilisation devrait être constante. Il est alors probable que la masse de nickel dans le dépôt augmente si des grains de $\text{NiCl}_{2(s)}$, plus nombreux pour les expériences menées avec Ni_{x100} que Ni_{x20} , soient piégés au sein du dépôt lors de sa croissance. Une cartographie EDS montre que le nickel et le chlore ont été observés aux mêmes endroits sur la surface d'un dépôt obtenu dans des conditions non optimales à la croissance d'un dépôt calcomagnésien ($-700 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) (Figure IV-14). Cette hypothèse pourrait expliquer l'augmentation de la masse de nickel dans le dépôt.

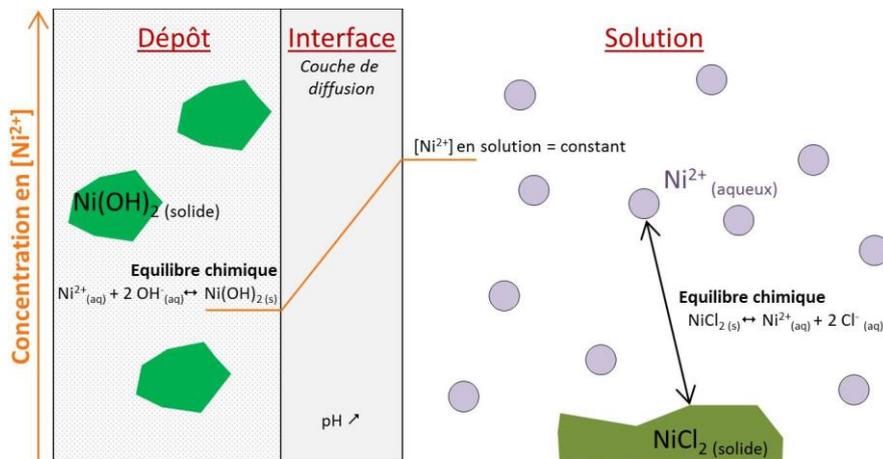


Figure IV-13 : Schéma représentatif des équilibres chimiques entre NiCl_2 (solide) et Ni^{2+} (aqueux) présents en solution et $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (solide) dans le dépôt

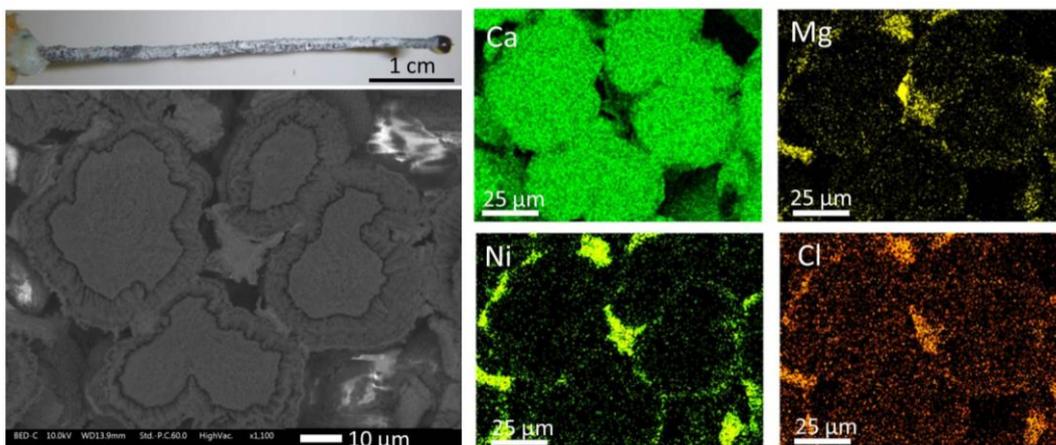


Figure IV-14 : image MEB dépôt calcomagnésien obtenu après 7 jours à $-700 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans de l'eau de mer artificielle dopée avec Ni_0

Il faut également retenir que l'incorporation du nickel est plus efficace à forte densité de courant. Comme le nickel précipite sous sa forme hydroxyde, les fortes densités de courant favorisent sa formation, comme c'est le cas pour la brucite. En effet, à forte densité de courant, les potentiels pris par l'électrode de travail sont très cathodiques et la réduction de l'eau engendre une forte concentration en ions OH⁻ à l'interface. Ces ions hydroxydes s'associent au nickel et au magnésium pour former les hydroxydes.

Le dernier paramètre important est le temps de polarisation. Celui-ci joue un rôle prépondérant car pour une densité de courant donnée de -300 µA/cm² avec une eau de mer contenant 17.4 mg de nickel (Ni_{x20}), le dépôt contient 2.8 mg de nickel en 7 jours et jusqu'à 9.0 mg en 1 mois. Quant au rendement d'incorporation, le résultat est de 16% en 7 jours et 52% en 30 jours. Sachant que les concentrations en nickel sont largement supérieures aux concentrations relevées naturellement (de 0.32 à 9 µg/L (chapitre I)), on peut imaginer qu'une grande partie du nickel serait piégé dans le dépôt calcomagnésien.

Une partie de ces travaux a été publiée dans *Environmental Chemistry Letters* : Carré, C., Gunkel-Grillon, P., Serres, A., Jeannin, M., Sabot, R., & Quiniou, T. (2017). Calcareous electrochemical precipitation, a new method to trap nickel in seawater. *Environmental Chemistry Letters*, 15(1), 151-156.

Suite à ces expériences en laboratoire, la méthode de piégeage d'un élément métallique par la formation d'un dépôt calcomagnésien semble prometteuse dans le cas du nickel. Par la suite, un autre contaminant est testé dans le chapitre V: le plomb. Puis, le chapitre VI se consacre sur l'utilisation du dépôt comme outil de décontamination avec des expériences *in situ*.

Références

- Bantignies, J. L., Deabate, S., Righi, A., et al. (2008). New insight into the vibrational behavior of nickel hydroxide and oxyhydroxide using inelastic neutron scattering, far/mid-infrared and Raman spectroscopies. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(6), 2193-2201.
- Braterman, P. S. et Cygan, R. T. (2006). Vibrational spectroscopy of brucite: A molecular simulation investigation. *American Mineralogist*, 91(7), 1188-1196.
- Chieng, C. et Nancollas, G. H. (1982). The crystallization of magnesium hydroxyde, a constant composition study. *Desalination*, 42, 209-219.
- Denkhaus, E. et Salnikow, K. (2002). Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42(1), 35-56.
- Deslouis, C., Frateur, I., Maurin, G., et al. (1997). Interfacial pH measurement during the reduction of dissolved oxygen in a submerged impinging jet cell. *Journal of applied electrochemistry*, 27(4), 482-492.
- DIMENC. (2011). *Les Mines. Direction de l'Industrie, des Mines et de l'Energie en Nouvelle Calédonie*. Récupéré le 24 mai 2017 de <https://dimenc.gouv.nc/mines-et-carrieres/les-mines>

- Gamburg, Y. D. et Zangari, G. (2011). *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. New York : Springer Science & Business Media.
- Gillet, P., Biellmann, C., Reynard, B., et al. (1993). Raman Spectroscopic Studies of Carbonates Part I: High-Pressure and High-Temperature Behaviour of Calcite, Magnesite, Dolomite and Aragonite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 20(1), 1-18.
- Goiran, C., Bustamante, P. et Shine, R. (2017). Industrial Melanism in the Seasnake *Emydocephalus annulatus* Report Industrial Melanism in the Seasnake *Emydocephalus annulatus*. *Current Biology*, 27, 1-4.
- International Centre for Diffraction Data (ICDD). (1999). Powder Diffraction Files (PDF). JCPDS-ICDD : USA.
- Migon, C., Ouillon, S., Mari, X., et al. (2007). Geochemical and hydrodynamic constraints on the distribution of trace metal concentrations in the lagoon of Noumea, New Caledonia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 74(4), 657-666.
- Nan, J., Yang, Y. et Lin, Z. (2006). In situ photoelectrochemistry and Raman spectroscopic characterization on the surface oxide film of nickel electrode in 30wt.% KOH solution. *Electrochimica Acta*, 51(23), 4873-4879.
- Renard, D., Michard, G. et Hoffert, M. (1976). Comportement géochimique du Cuivre, du Nickel et du Cobalt à l'interface eau-sédiment. Application à l'enrichissement en ces éléments dans les formations ferro-manganesifères. *Mineralium Deposita*, 11(3), 380-393.
- Schweitzer, G. K. et Pesterfield, L. L. (2010). *The aqueous chemistry of the elements*. New York : Oxford University Press.
- Société Eramet. (1996). Métallurgie du nickel. *Techniques de l'Ingénieur*, M2 250.
- Taşköprü, T., Zor, M. et Turan, E. (2015). Structural characterization of nickel oxide/hydroxide nanosheets produced by CBD technique. *Materials Research Bulletin*, 70, 633-639.
- Zanibellato, A. (2016). *Synthèse et études physico-chimiques d'un agglomérat calcomagnésien formé sur acier en milieu marin : un éco-matériau pour la protection du littoral*. Thèse de l'Université de La Rochelle.

Chapitre V :

Le piégeage du plomb au sein d'un dépôt calcomagnésien

1. FORMATION D'UN DEPOT CALCOMAGNESIEN DANS UNE EAU DE MER DOPEE EN PLOMB EN 7 JOURS	- 128 -
1.1. SUIVIS CHRONOPOTENTIOMETRIQUES	- 128 -
1.2. CARACTERISATIONS DES DEPOTS OBTENUS EN PRESENCE DE PLOMB.....	- 131 -
1.2.1. <i>Analyses locales</i>	- 131 -
1.2.2. <i>Analyses de l'ensemble du dépôt par diffraction des rayons X</i>	- 132 -
1.3. ESTIMATION DU RENDEMENT D'INCORPORATION DU PLOMB	- 135 -
2. INFLUENCE DU TEMPS SUR L'INCORPORATION DU PLOMB	- 138 -
2.1. SUIVIS CHRONOPOTENTIOMETRIQUES	- 138 -
2.2. CARACTERISATIONS DES DEPOTS.....	- 139 -
3. DISCUSSIONS / SYNTHESE.....	- 140 -
RÉFÉRENCES	- 142 -

Le plomb est un métal très toxique pour l'homme et l'environnement dès les faibles doses (OMS, 2016). Il est alors important de limiter sa dispersion lorsqu'il est libéré accidentellement dans la nature. Malheureusement, bien qu'il soit visé par des directives européennes, il est présent en quantité non négligeable dans les sédiments mais aussi sous forme dissoute dans l'eau de mer (chapitre I). On doit sa présence d'une part à sa surexploitation dans l'industrie au cours des XVIII^e et XIX^e siècles, d'autre part par sa présence naturelle dans les sols (Harrison et Laxen, 1984). Le dépôt calcomagnésien pourrait être un moyen pour limiter sa dispersion dans l'eau de mer en le piégeant par précipitation dans le dépôt calcomagnésien. Comme pour le nickel au chapitre précédent, ce chapitre a pour but d'évaluer les possibilités de piéger le plomb dans le dépôt calcomagnésien et de comprendre sous quelle forme il est susceptible de précipiter. Des études préliminaires indiquent que le plomb précipiterait plutôt sous sa forme carbonate dans l'eau de mer, donc outre l'aspect toxicité de cet élément, l'étude de son incorporation dans le dépôt calcomagnésien est intéressante car elle devrait être plutôt proche de celle du calcium, au contraire de ce que l'on a vu dans le chapitre précédent pour le nickel qui suit les mêmes processus que le magnésium.

1. Formation d'un dépôt calcomagnésien dans une eau de mer dopée en plomb en 7 jours

Dans un premier temps, nous avons cherché à former un dépôt calcomagnésien en présence de plomb en solution, en suivant la même logique que celle suivie pour l'ajout de nickel. Quatre concentrations en sel de plomb PbCl_2 notées $\text{Pb}_{x10} = 0.6 \text{ mg/L}$, $\text{Pb}_{x20} = 1.1 \text{ mg/L}$, $\text{Pb}_{x50} = 2.9 \text{ mg/L}$ et $\text{Pb}_{x100} = 5.7 \text{ mg/L}$ ont été étudiées. La concentration Pb_0 correspondant à la solubilité du plomb dans l'eau de mer ($2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$) n'a pas été étudiée car celle-ci était trop faible pour notre appareillage. En effet, il aurait fallu peser 0.085 mg de PbCl_2 pour 2 L de solution et nous étions limités par notre balance de précision mesurant à 0.1 mg près. Ces concentrations étant supérieures à la solubilité de PbCl_2 dans l'eau de mer, le plomb est présent sous forme dissoute Pb^{2+} et solide PbCl_2 . Par dissolution du sel de plomb, le plomb ionique Pb^{2+} est toujours présent dans l'eau de mer et sa concentration reste la même dans les conditions expérimentales suivies. Comme pour le nickel, un délai de 24 h est laissé avant le dopage en plomb de l'eau de mer afin d'éviter la déposition directe du plomb métallique sur le fil d'acier galvanisé. D'après les résultats du chapitre III sur la formation du dépôt calcomagnésien sur acier galvanisé, une gamme de densités de courant de -150 à $-300 \mu\text{A/cm}^2$ a été imposée pendant 7 jours à une électrode d'acier galvanisé dans 2 L d'eau de mer artificielle agitée mécaniquement.

1.1. Suivis chronopotentiométriques

Le suivi électrochimique donne une information sur les réactions chimiques qui se passent à l'interface de l'électrode métallique. Il permet donc de faire un suivi du bon déroulement de la formation du dépôt calcomagnésien. Pour les 4 densités de courant étudiées, on observe une décroissance de la réponse en potentiel durant la première journée de polarisation. Ensuite, celui-ci se stabilise entre -1.55 et -1.65 V/ECS après 7 jours (Figure V-1). Ces résultats

coïncident avec ceux obtenus dans le chapitre III lors de l'étude de la formation d'un dépôt calcomagnésien dans ces mêmes conditions. En présence ou non de plomb, la décroissance du potentiel suggère un blocage de la surface de l'électrode par un dépôt. Par ailleurs, comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, le fait que les réponses en potentiel soient similaires ne signifie pas que les dépôts obtenus soient identiques. Toutefois, il est possible de dire que l'ajout de quantité croissantes plomb dans l'eau de mer ne modifie le comportement de l'électrode d'acier galvanisé.

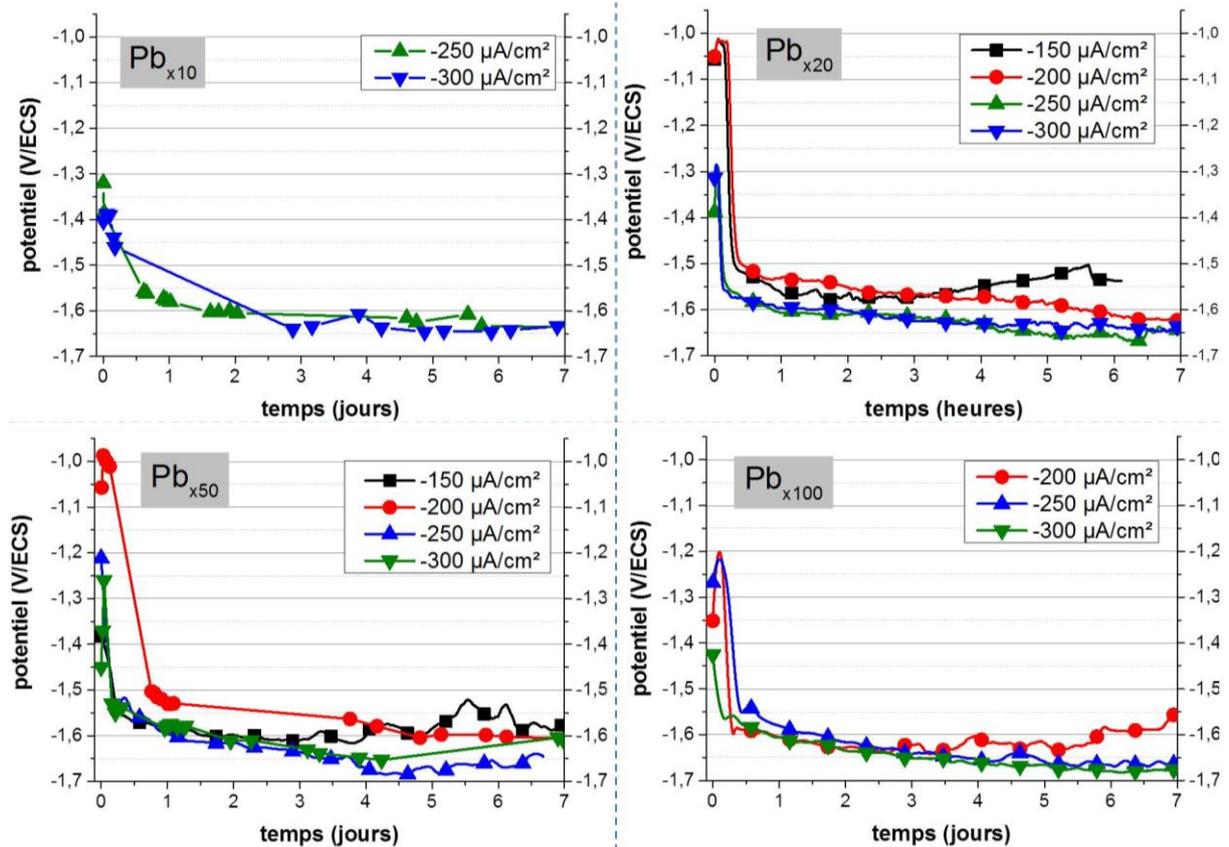


Figure V-1 : suivis chronopotentiométriques obtenues pour 4 densités de courant $-150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $-250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sur acier galvanisé dans de l'eau de mer artificielle dopée avec 4 concentrations différentes en plomb $\text{Pb}_{x10} = 0.6 \text{ mg/L}$, $\text{Pb}_{x20} = 1.1 \text{ mg/L}$, $\text{Pb}_{x50} = 2.8 \text{ mg/L}$ et $\text{Pb}_{x100} = 5.7 \text{ mg/L}$

L'observation visuelle des dépôts obtenus après 7 jours n'indique pas ou peu de composés de couleur distinctive autre que celle de la brucite ou de l'aragonite, contrairement aux observations en présence de nickel (Figure V-2). Seuls quelques grains noirs se distinguent sur certaines électrodes (Pb_{x50} , -200 et $-250 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Ces grains contenant *a priori* des composés du plomb, nous avons identifié les deux seuls possédant cette couleur noire : PbS et PbO_2 (Schweitzer et Pesterfield, 2010)). Cependant, d'après l'étude préliminaire réalisée dans le chapitre I sur les stabilités thermodynamiques des composés à base plomb, le PbS n'est pas stable et le PbO_2 est stable seulement pour des pH supérieurs à 12. Il est donc fortement probable que ces grains noirs ne soient pas constitués de composés du plomb.

	-150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	-200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	-250 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	-300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
<p>Pb_{x10} 0.57 mg/L</p> <p>1 cm</p> 	Non photographié	Non photographié		
<p>Pb_{x20} 1.14 mg/L</p> <p>1 cm</p> 				
<p>Pb_{x50} 2.85 mg/L</p> <p>1 cm</p> 				
<p>Pb_{x100} 5.70 mg/L</p> <p>1 cm</p> 			Non photographié	Non photographié

Figure V-2 : Photographies des électrodes polarisées 7 jours à -150, -200, -250 et -300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans l'eau de mer artificielle dopée en plomb : $\text{Pb}_{x10} = 0.6 \text{ mg/L}$, $\text{Pb}_{x20} = 1.1 \text{ mg/L}$, $\text{Pb}_{x50} = 2.8 \text{ mg/L}$ et $\text{Pb}_{x100} = 5.7 \text{ mg/L}$.

1.2. Caractérisations des dépôts obtenus en présence de plomb

Les dépôts obtenus pour la plus faible valeur de plomb (Pb_{x10}) ne seront pas caractérisés par la suite. Trop peu de plomb était présent en solution, et il était difficile de détecter et d'identifier sa présence dans les dépôts. Tous les autres dépôts ont été analysés par des techniques locales (μ -spectroscopie Raman et microscope électronique à balayage couplée à de l'analyse EDS) et globale (diffraction des rayons X).

1.2.1. Analyses locales

La thermodynamique prévoit la précipitation du plomb sous ses formes carbonatés ou hydroxydes : $PbCO_3$, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ ou $Pb(OH)_2$. Le sulfate de plomb $PbSO_4$ peut également précipiter dans l'eau de mer (Stumm et Morgan, 1996). Ces quatre composés possèdent des solubilités très faibles (Tableau V-1) et sont donc susceptibles de précipiter au sein du dépôt. Mais au vu de la très faible concentration en plomb dans l'eau de mer par rapport à celles du calcium et du magnésium (pour la plus forte concentration en plomb 2.1×10^{-5} mol/L, et respectivement pour le calcium et le magnésium : 1.0×10^{-2} et 5.5×10^{-2} mol/L), les proportions des phases cristallines à base de plomb précipités dans le dépôt risquent d'être très faibles devant celles de la brucite et de l'aragonite. La μ -spectroscopie Raman étant une technique de mesure locale, il est difficile de pointer le faisceau laser sur un grain comportant du plomb car aucune nuance de couleur n'a été détectée. La forme sous laquelle le plomb précipite n'a donc pas été clairement identifiée par microscopie Raman.

	$PbCO_3$	$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$	$Pb(OH)_2$	$PbSO_4$
Solubilité (g/L)	0.00011	insoluble	0.14	0.042

Tableau V-1 : Solubilités des composés du plomb dans l'eau à 20°C

Afin de pouvoir observer la répartition des éléments au sein des dépôts, certaines électrodes ont été mises en résine puis découpées à l'aide d'une tronçonneuse de précision et polie jusqu'au grade 4000. Les coupes transverses ont été observées au microscope électronique à balayage. Les images obtenues avec le détecteur BSE sur le dépôt formé à $-200 \mu A/cm^2$ pendant 7 jours dans de l'eau de mer dopée en plomb $Pb_{x100} = 5.7$ mg/L sont présentées Figure V-3(a). Ce détecteur donne une information sur le numéro atomique Z des éléments présents. Plus le numéro atomique est élevé, plus l'image est claire. Le gris le plus clair correspond ainsi au fer de l'électrode métallique. L'image présentée en Figure V-3(b) correspondant au détail défini par le rectangle rouge en Figure V-3(a), où la couche de zinc apparaît en gris légèrement plus clair et entourant le fer. Le dépôt calcomagnésien se situe entre ce cercle de fer et la résine à base de carbone qui apparaît en noire. Ainsi, trois nuances de gris sont visibles au sein du dépôt. Le magnésium et le calcium sont les composés majoritaires du dépôt, le magnésium est identifié par un niveau de gris plus foncé que celui du calcium. Enfin, des taches plus brillantes, encerclées en jaune sont visibles au sein du dépôt. Ces taches révèlent la présence d'un élément possédant un numéro atomique important. L'analyse EDS sur une des zones aux amas brillants (carré bleu) a été effectuée (Figure V-5(c)). Cette analyse des rayons X émis lors de l'ionisation des éléments donne une information qualitative de la répartition des éléments à la surface de l'échantillon. Cette zone brillante est alors

principalement composée de plomb et de magnésium. Comme ces zones sont visibles sur l'extérieur du dépôt, on peut se demander si ces composés ne sont pas des sels de chlorure de plomb, présents en solution, qui se seraient incrustés dans la brucite. Cependant, la cartographie EDS montre la présence du chlore mais celui-ci est beaucoup moins intense et plus éparse que le plomb. Le Cl identifié provient vraisemblablement de sa très grande concentration dans l'eau de mer, celui-ci, bien que spectateur, doit aussi circuler dans le dépôt. Le plomb dissous dans l'eau de mer a donc bien précipité lors de la croissance du dépôt calcomagnésien.

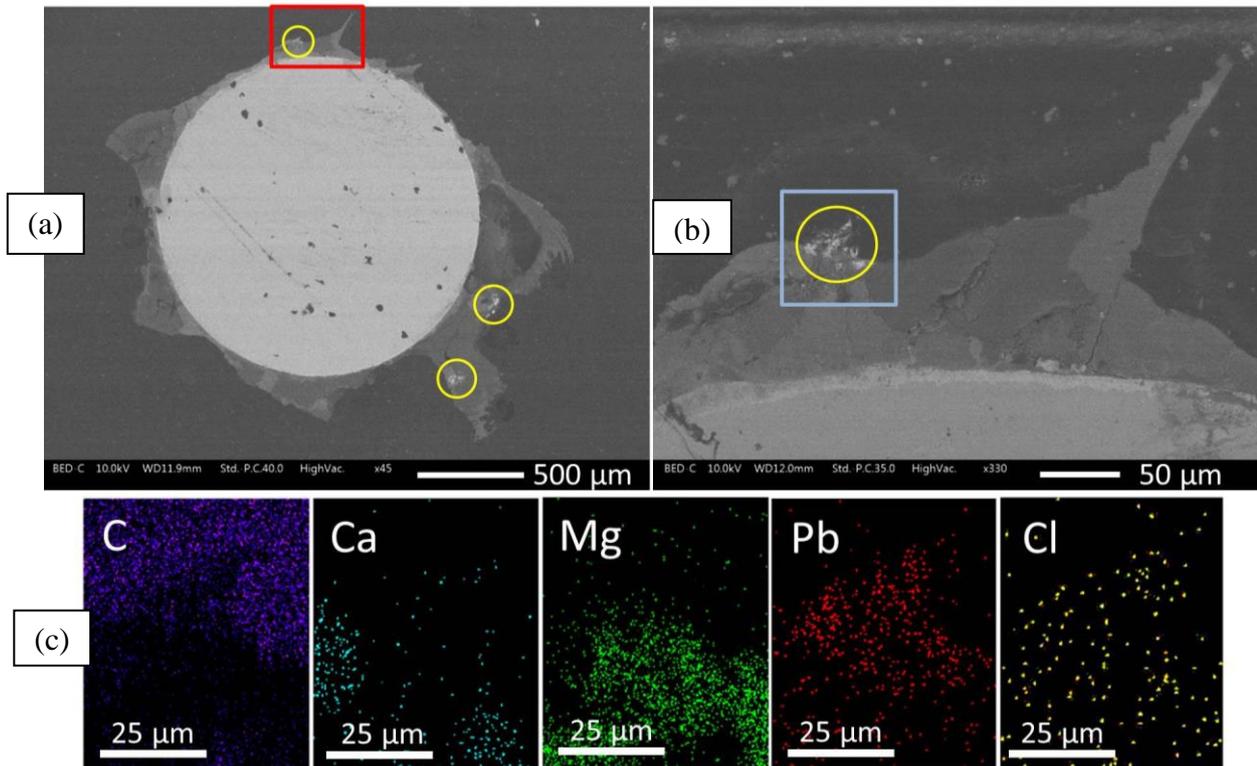


Figure V-3 : images MEB en mode BED (a) et analyse EDS (b) d'une coupe transverse d'un dépôt obtenu à $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une eau de mer artificielle dopée en plomb $\text{Pb}_{x100} = 5.7 \text{ mg/L}$

1.2.2. Analyses de l'ensemble du dépôt par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) donne une information sur l'ensemble du dépôt. Selon les données de la Figure V-4, les structures cristallines des composés à base de plomb susceptibles de se former sont différentes entre elles ainsi que de la brucite et de l'aragonite. $\text{Pb}(\text{OH})_2$ est thermodynamiquement possible, cependant, il est très peu observé dans la nature. La littérature est peu abondante sur ce composé, déclarant qu'il n'est pas une phase stable sous forme solide (Newkirk et Hughes, 1970 ; Todd et Parry, 1964). De plus, sa solubilité est plus grande que les autres composés de plomb étudiés (Tableau V-1), il est donc peu probable que l'hydroxyde de plomb soit observé dans les dépôts. La Figure V-4 représente les pics les plus intenses des composés à base de plomb ainsi que ceux de la brucite et de l'aragonite. Donc contrairement au nickel, les pics des composés du plomb attendus se distinguent de ceux de l'aragonite et de la brucite.

	Pb(CO ₃) ₂	Pb(OH) ₂	Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	PbCl ₂	PbSO ₄	Mg(OH) ₂	CaCO ₃ arag.
Système cristallin	Orthorhombique	/	Rhomboédrique	Orthorhombique	Orthorhombique	hexagonal	Orthorhombique
Paramètres de maille	a = 5,178 Å b = 8,515 Å c = 6,146 Å	/	a = 5,240 Å c = 23,681 Å	a = 7,619 Å b = 9,043 Å c = 4,533 Å	a = 8,450 Å b = 5,380 Å c = 6,930 Å	a = 3,144 Å c = 4,778 Å	a = 4,962 Å b = 7,968 Å c = 5,744 Å
Volume de la maille	270,98 Å ³	/	563,11 Å ³	312,32 Å ³	315,04 Å ³	40,90 Å ³	227,11 Å ³

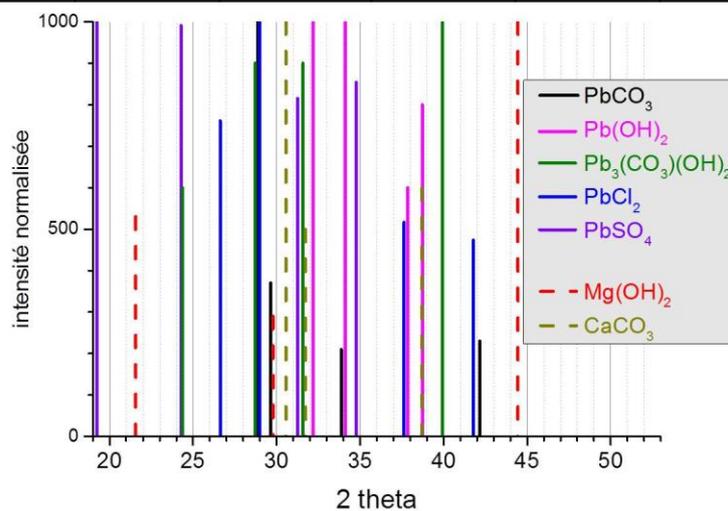


Figure V-4 : structures cristallines et spectres caractéristiques du PbCO₃, Pb₃(CO₃)₂(OH)₂, Pb(OH)₂, PbCl₂, PbSO₄, Mg(OH)₂ et CaCO₃ sous sa forme aragonite.

Le dépôt formé à la surface de l'électrode au bout de 7 jours a été gratté puis broyé avant d'être analysé par DRX. L'allure des spectres pour toutes les conditions (3 concentrations initiales en Pb et 4 densités de courant) est la même, les spectres à $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ sont montrés en exemple en Figure V-5(a). On observe que seuls les pics caractéristiques de la brucite et de l'aragonite sont identifiés sur les diffractogrammes obtenus par analyse par DRX. La Figure V-5(b) présente les spectres DRX obtenus pour les dépôts formés pour les 3 concentrations de plomb dans la région des angles de diffraction comprise entre 20° et 40° . On observe ainsi une augmentation de la surface sur le premier pic de brucite à 21.6° lorsque la concentration en plomb augmente. Ceci signifie que la proportion de brucite augmente avec la concentration en plomb en solution, au détriment de l'aragonite. De plus, il semblerait que des intensités un peu plus fortes se dégagent du bruit de fond à 24.3° et 28.7° pouvant correspondre au Pb₃(CO₃)₂(OH)₂. Il reste cependant difficile à partir de nos spectres DRX de déterminer sous quelle forme le plomb précipite dans le dépôt. Néanmoins, lorsqu'on regarde les pics principaux d'aragonite à 30.6° , 31.7° et 38.7° (Figure V-5(c)), on remarque un léger élargissement des pics lorsque la concentration en plomb diminue. Cet élargissement pourrait être dû à la présence de cristallites de petites tailles et/ou de micro-contraintes dans la phase aragonite. Comme les rayons ioniques de Ca²⁺ et Pb²⁺ sont très proches, respectivement 100 pm et 119 pm, il est possible d'envisager que les ions plomb se substituent aux ions calcium dans la structure cristalline du CaCO₃ formant un composé Ca_(1-x)Pb_x(CO₃). Ainsi, lorsque la concentration en plomb est faible, Ca_(1-x)Pb_x(CO₃) serait composé de plus d'atomes de calcium

et moins d'atomes de plomb que celui obtenu à forte concentration en plomb. Ainsi, les cristallites observées à Pb_{x20} sont plus petites que celles observées à Pb_{x100} , et la présence de cristallites de petites tailles engendrerait des pics DRX plus larges.

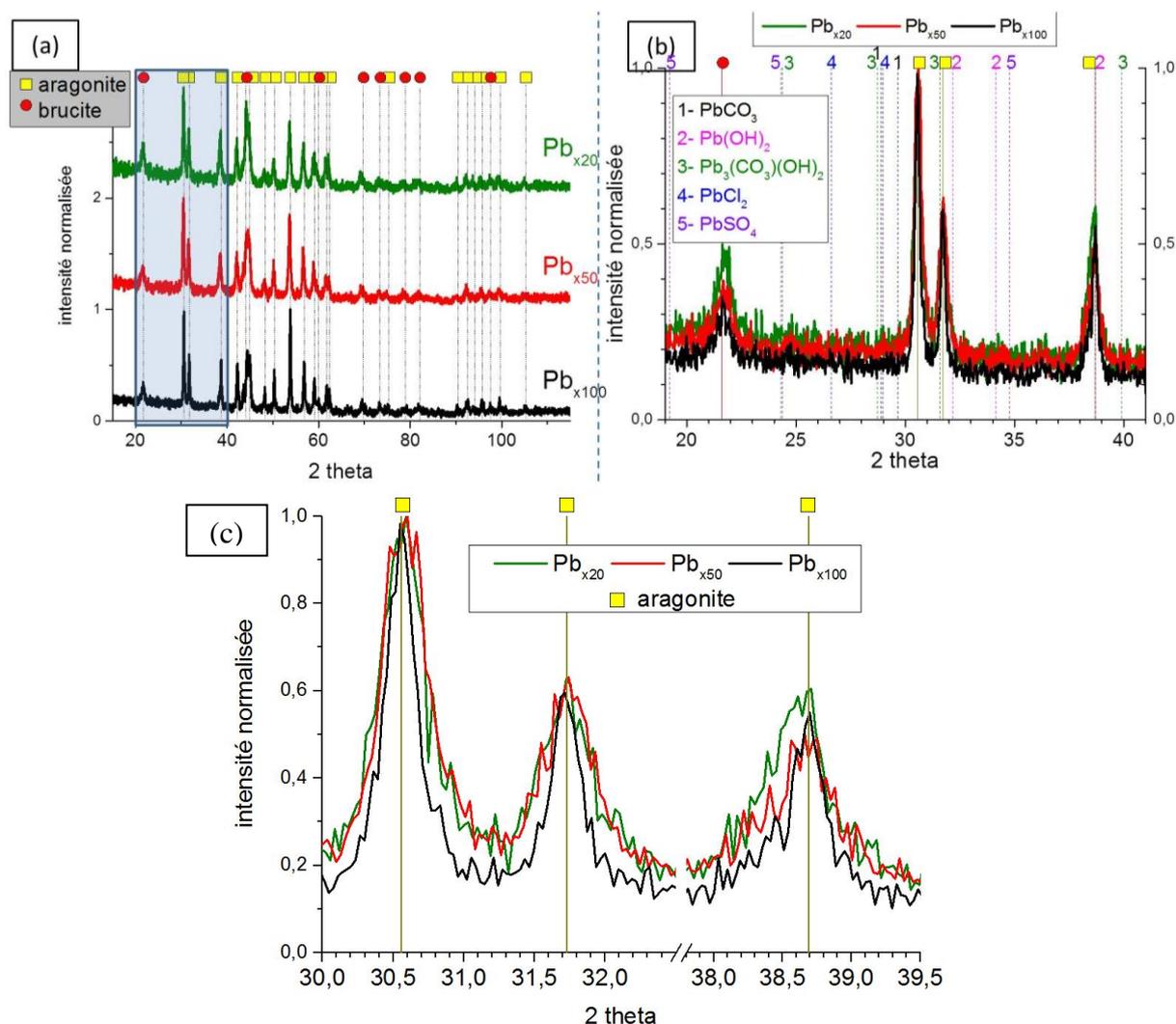


Figure V-5 : Spectres DRX des dépôts obtenus à $-200 \mu A/cm^2$ dans de l'eau de mer artificielle dopée en plomb : $Pb_{x20} = 1.1 \text{ mg/L}$, $Pb_{x50} = 2.8 \text{ mg/L}$ et $Pb_{x100} = 5.7 \text{ mg/L}$ (a), zoom entre 20 et 40° (b) et zoom sur les pics d'aragonite (c).

A l'aide du logiciel MAUD, les phases identifiées des spectres DRX (brucite et aragonite) ont été quantifiées par de l'affinement Rietveld. L'erreur due au calcul a été estimée à 10 %. On observe une diminution du pourcentage massique de l'aragonite lorsque la densité de courant augmente et donc une augmentation du pourcentage massique de brucite (Figure V-6). Une expérience menée avec de l'eau dopée à Pb_{x20} fournit un résultat contraire puisque, dans ce cas, l'aragonite augmente et la brucite diminue lorsque la densité de courant augmente. Il faut également noter, que les proportions brucite/aragonite sont différentes pour des concentrations différentes de plomb dans l'eau de mer. En effet, le pourcentage d'aragonite est supérieur pour Pb_{x100} comparativement à Pb_{x50} . Ce phénomène est inverse à celui observé avec le nickel. On a ainsi vu que lorsque la concentration en nickel dans l'eau de mer augmente, le pourcentage

en aragonite diminue. De même que le nickel, de par sa forme hydroxyde, biaisait les pourcentages du $Mg(OH)_2$, peut-être que les quantités de $CaCO_3$ soit un biais liée à la présence du plomb.

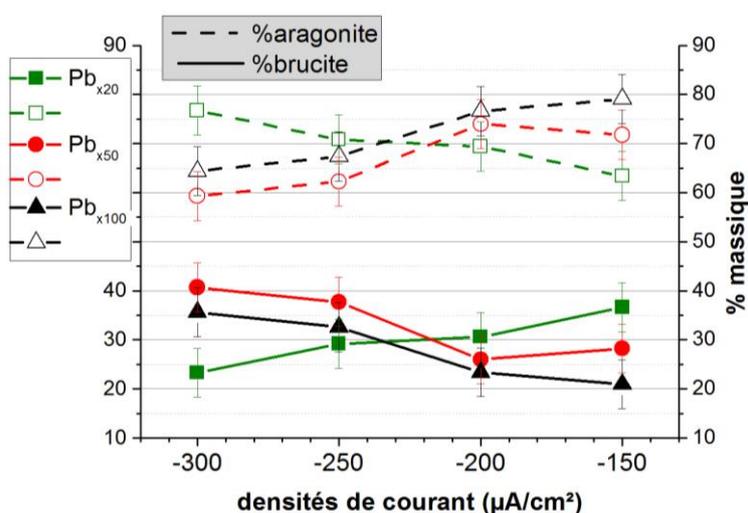


Figure V-6 : évolution des pourcentages massiques en brucite (trait plein) et aragonite (pointillés) des dépôts obtenus après 7 jours de -150 à -300 $\mu A/cm^2$ dans une eau de mer artificielle dopée en plomb : $Pb_{x20} = 1.1$ mg/L, $Pb_{x50} = 2.8$ mg/L et $Pb_{x100} = 5.7$ mg/L (erreur : 10 %)

1.3. Estimation du rendement d'incorporation du plomb

Les dépôts formés après 7 jours suivant les différentes conditions (4 densités de courant et 3 concentrations en sel de plomb dans l'eau de mer) ont été broyés et analysés par ICP-OES ou SAA. 20 mg de dépôt a été dilué dans 10 mL d'acide nitrique peu concentré. Ces analyses élémentaires permettent de calculer les masses de plomb incorporé dans le dépôt. Le Tableau V-2 ci-dessous représente les masses en calcium, magnésium et plomb présents dans le dépôt (en mg). A partir des masses mesurées par les appareillages données en mg/g sec, les masses ont été ramenées à la masse totale du dépôt. Les masses présentées sont donc l'estimation de la masse totale en calcium, magnésium et plomb présent dans le dépôt global. Le pourcentage massique désigne le pourcentage entre la masse mesurée des éléments et la masse totale du dépôt. Enfin, on définit le rendement d'incorporation du plomb comme le rapport entre la masse de plomb mesurée dans le dépôt et celle introduite dans l'eau de mer. Ces calculs ont été effectués à partir des concentrations en plomb seul (dissous et/ou précipité en $PbCl_2$) présent en solution et non plus à partir des concentrations en sels de plomb introduits dans l'eau de mer.

Masse de Pb dans l'électrolyte	Densités de courant $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Masse de dépôt formé (mg)	Masses dans le dépôt (mg)			Pourcentage massique dans le dépôt			Rendement d'incorporation de Pb
			Ca	Mg	Pb	Ca	Mg	Pb	
Pb_{x20} 1,7 mg	-150	68,1	n.a.	5,6	0,6	n.a.	8,2 %	0,9 %	35,4 %
	-200	104,3	37,8	6,2	0,7	36,3 %	5,9 %	0,7 %	42,9 %
	-250	171,4	62,2	10,0	0,3	36,3 %	5,8 %	0,2 %	20,1 %
	-300	188,3	53,0	7,9	0,5	28,1 %	4,2 %	0,3 %	28,3 %
Pb_{x50} 4,3 mg	-150	143,3	28,0	9,4	0,8	19,5 %	6,5 %	0,6 %	18,5 %
	-200	102,7	22,5	4,5	0,9	21,9 %	4,3 %	0,9 %	22,1 %
	-250	64,5	12,3	4,3	0,5	19,1 %	6,6 %	0,7 %	11,0 %
	-300	139,3	25,8	11,5	1,0	18,5 %	8,2 %	0,7 %	24,0 %
Pb_{x100} 8,5 mg	-150	38,6	n.a.	1,2	0,4	n.a.	3,1 %	1,1 %	4,8 %
	-200	147,7	55,1	4,9	1,6	37,3 %	3,3 %	1,1 %	19,0 %
	-250	130,5	48,7	4,9	1,1	37,3 %	3,7 %	0,9 %	13,6 %
	-300	197,8	63,6	9,7	1,4	32,2 %	4,9 %	0,7 %	16,9 %

Tableau V-2: masses de calcium, magnésium et nickel mesurées dans le dépôt suivant 3 concentrations en plomb initiale dans l'eau de mer et 4 densités de courant imposées (n.a. = non analysé)

Mis à part l'électrode obtenue à $-150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ avec Pb_{x50} , l'évolution du pourcentage massique du calcium diminue légèrement lorsque la densité de courant augmente avec, par exemple pour le dépôt obtenu dans l'eau de mer dopée avec Pb_{x50} , 21,9% à $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et 18,5% à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figure V-7). Cette tendance est inversée pour le magnésium. La proportion de brucite augmente avec la densité de courant pour les expériences effectuées dans l'eau de mer dopée à Pb_{x50} et Pb_{x100} . Ceci est en accord avec les observations déjà faites dans les chapitres précédents, où plus la densité de courant est élevée, plus on favorise la formation de la brucite au détriment de l'aragonite. Cependant, comme déjà observé après analyse et affinement des spectres DRX, le dépôt obtenu dans de l'eau de mer dopée à Pb_{x20} voit son pourcentage massique de magnésium diminuer lorsque la densité de courant augmente, sans que cela ne soit explicable.

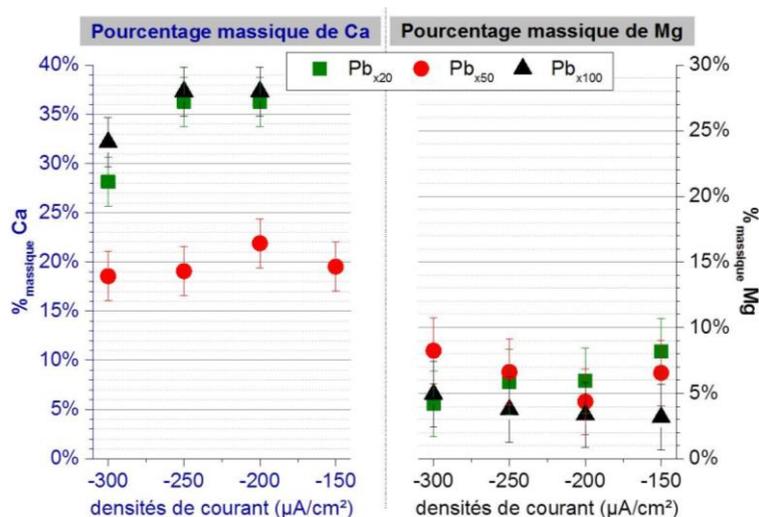


Figure V-7 : Variations du pourcentage massique de Ca et Mg en fonction de la densité de courant imposée et de la concentration initiale en plomb (erreur 10%)

Les masses de plomb incorporées dans le dépôt sont beaucoup plus erratiques que pour le nickel. La masse de plomb piégé dans le dépôt augmente avec celle ajoutée dans l'eau de mer (mis à part l'échantillon obtenu à $-150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ avec Pb_{x100}) (Figure V-8(a)). Comme discuté dans le cas du nickel, la masse de plomb ajoutée dans l'eau de mer conduit à une concentration ionique supérieure à sa solubilité. La solution est donc saturée en plomb et le plomb dissous est en équilibre avec PbCl_2 . La concentration en plomb dissous dans l'eau de mer est donc la même quel que soit la masse de plomb ajoutée et est égale à sa solubilité. Il est donc possible qu'en plus de la précipitation du plomb sous sa forme carbonate, des grains de PbCl_2 présent en plus grand nombre lorsque la masse de plomb ajoutée augmente, soient piégés dans le dépôt.

Le rendement d'incorporation du plomb, rapport entre la masse de plomb dans le dépôt et la masse introduite dans l'eau, ne suit pas de véritable tendance selon les différentes densités de courant imposées (Figure V-8(b)). Cependant, il semble que la densité de courant pour laquelle le plus grand rendement soit atteint est la densité $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour toutes les concentrations étudiées. A cette densité de courant et pour 7 jours de polarisation, le rendement est de 42.9% pour une eau dopée à Pb_{x20} et il est de $20 \pm 2\%$ pour une eau dopée à Pb_{x50} et Pb_{x100} . Donc contrairement au nickel, les fortes densités de courant ne favorisent pas la précipitation du plomb. En effet, le nickel précipite directement avec les ions hydroxydes produits à la surface de l'électrode par les réductions de l'eau et du dioxygène. Pour le plomb, la présence des ions CO_3^{2-} ou SO_4^{2-} au voisinage de l'électrode est nécessaire et la précipitation du plomb dépend donc du réapprovisionnement de ces espèces à l'interface métal/solution. Les fortes densités de courant produisent une forte quantité d'ions OH^- , mais les autres anions (CO_3^{2-} ou SO_4^{2-}) sont beaucoup moins concentrés à l'interface. C'est la raison pour laquelle il y a une précipitation préférentielle de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ s'il y a du nickel et que contrairement au plomb et calcium, la proportion de ces hydroxydes augmente avec la densité de courant.

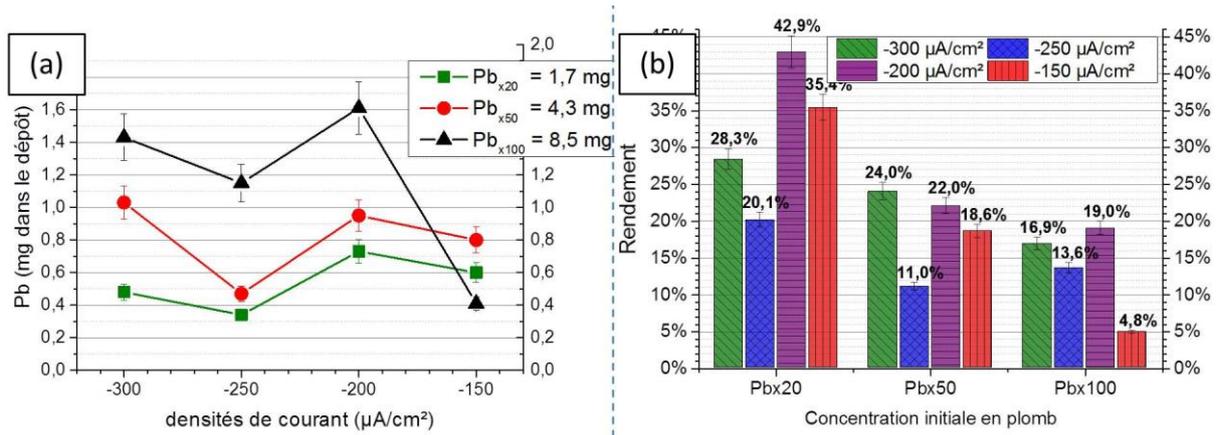


Figure V-8 : (a) variation de la quantité de plomb incorporé dans le dépôt calcomagnésien pour différentes masses de plomb ajoutées dans l'eau de mer (b) variation du rendement (masse plomb incorporé/masse plomb ajoutée dans l'eau de mer) en fonction de la densité de courant et pour différentes masses de plomb ajoutées dans l'eau de mer

Le dépôt formé à courant imposé lorsque du plomb est ajouté dans l'eau de mer contient de la brucite et de l'aragonite mais également un carbonate de plomb hydraté ou non. Ces expériences menées pour un temps de polarisation court nous ont permis de cerner les conditions électrochimiques les plus favorables pour la précipitation du plomb au sein du dépôt, en vue de faire de la formation du dépôt calcomagnésien un outil de remédiation des eaux de mer enrichies en plomb.

2. Influence du temps sur l'incorporation du plomb

Le plomb peut précipiter lors de la croissance du dépôt calcomagnésien, la question est de savoir si la masse de plomb incorporée dans le dépôt va croître avec le temps ou si cette masse atteint une valeur seuil ? Pour répondre à ces questions, des dépôts ont été formés pendant 7 jours, 14 jours et 30 jours dans de l'eau de mer agitée dopée avec du sel de plomb à $\text{Pb}_{x100} = 5.7 \text{ mg/L}$ sous une faible polarisation de $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

2.1. Suivis chronopotentiométriques

La réponse en potentiel lors de la croissance du dépôt calcomagnésien à $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ évolue très peu les premiers jours et se stabilise aux alentours de -1.6 V/ECS (Figure V-9). Après 7-10 jours, le potentiel augmente progressivement et atteint un palier à -1.32 V/ECS après une quinzaine de jours de polarisation. Cette évolution du potentiel avec le temps a déjà été observé dans les chapitres précédents et elle s'explique par la corrosion/ dégradation du revêtement en zinc de l'acier galvanisé avec le temps. Le potentiel pris par l'électrode devient alors celui de l'acier brut.

Les photographies des dépôts obtenus montrent que plus le temps passe et plus le dépôt est épais, la structure métallique n'est plus visible au bout de 30 jours (Figure V-9). Il faut noter la présence de grains noirs sur l'électrode polarisée pendant 14 jours. Les composés du plomb thermodynamiquement possibles étant blancs, il est possible que ces grains sombres soient une forme composée mixte de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et de MgO . Ce phénomène est souvent observé lors

de la corrosion du magnésium où des composés de ce type se forme communément à pH basique (> 10) et lors des fortes densités de courant (supérieures à $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) (Liu *et al.*, 2015 ; Rosrucker *et al.*, 2015 ; Taheri *et al.*, 2014). Le dépôt semble toujours précipiter préférentiellement aux extrémités des électrodes. Cette observation a été faite plusieurs fois dans cette thèse, une explication probable est que la géométrie cylindrique de l'électrode à laquelle on ajoute la détérioration du revêtement galvanique dû à la coupe de l'électrode provoque des conditions électrochimiques particulières aux extrémités de l'électrode.

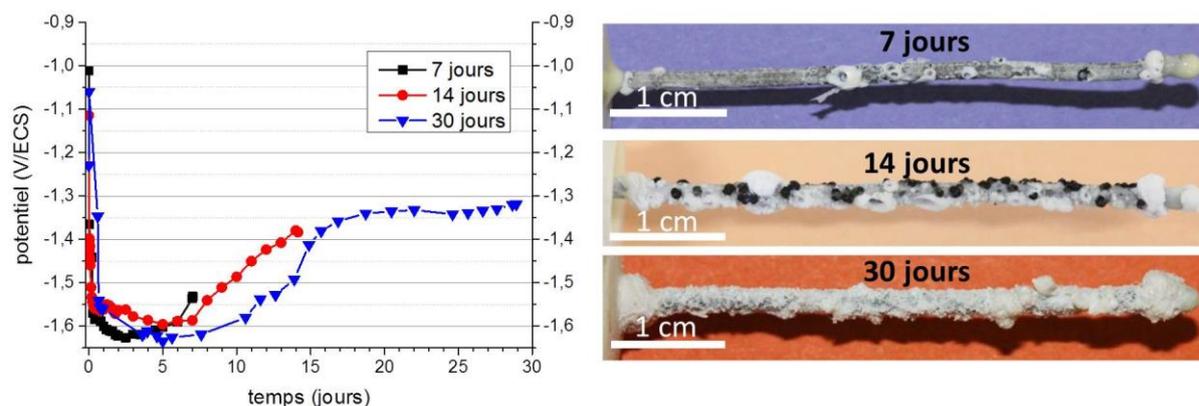


Figure V-9 : Suivis chronopotentiométriques lors de la formation d'un dépôt calcomagnésien à $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans de l'eau de mer dopée avec $\text{Pb}_{\times 100}$ pendant 7, 14 et 30 jours + photographies des dépôts obtenus

2.2. Caractérisations des dépôts

La quantification à partir des spectres DRX montre que l'aragonite et la brucite sont toujours les phases majoritaires (Figure V-10(a)) mais leur proportion varie avec le temps de polarisation. La proportion de brucite augmente avec le temps au détriment de la proportion d'aragonite. Le taux de brucite passe de 23% pour 7 jours à 36% pour 30 jours. Cette augmentation est nettement visible sur le diffractogramme, avec l'augmentation avec le temps d'un des pics principaux à 21.6° (Figure V-10(a)). Il semblerait de plus, que des pics à 24.6° et 28.8° correspondant au carbonate de plomb ou au carbonate de plomb hydraté (Grazulis *et al.*, 2009), se différencient du bruit de fond.

La masse de plomb incorporée dans le dépôt est quasiment la même pour 14 et 30 jours, il y a seulement 0.3% de plomb en plus pour 30 jours (Figure V-10(b)). Le plomb précipite donc dans les premiers jours de polarisation puis semble atteindre une masse seuil dans le dépôt de $2.00 \pm 0.03 \text{ mg}$, ce qui correspondrait à un rendement seuil de $23.5 \pm 0.3 \%$ pour ces expériences menées avec le plus fort dopage à $\text{Pb}_{\times 100}$.

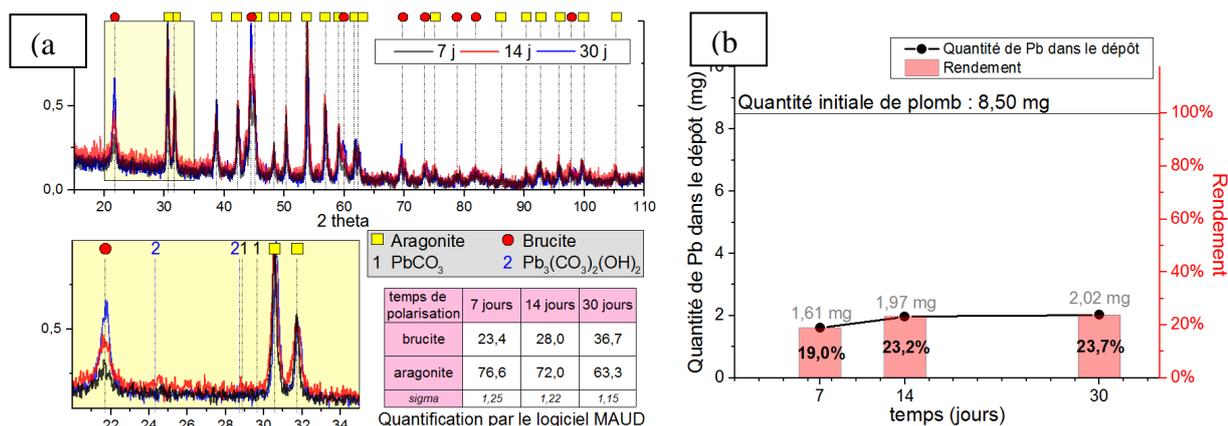


Figure V-10 : (a) spectres DRX et pourcentage brucite/aragonite (b) masse de plomb incorporée dans les dépôts et rendements (masse de plomb incorporé/ masse de plomb ajoutée dans l'eau de mer) pour les dépôts calcomagnésiens obtenus sous $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une eau de mer contaminée en plomb (Pb_{x100}) après 7, 14 et 30 jours.

3. Discussions / Synthèse

Dans le chapitre IV, nous avons étudié la formation du dépôt calcomagnésien en présence de nickel dans l'eau de mer. Le nickel précipite au sein du dépôt sous sa forme hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Le dépôt se compose donc de 3 matériaux : CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Les expériences du chapitre V, en présence de plomb montrent que le plomb se comporte différemment du nickel. La thermodynamique prévoit que dans l'eau de mer à pH basique, le plomb peut précipiter sous les formes : PbCO_3 , $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ou $\text{Pb}(\text{OH})_2$. La littérature signale que dans la pratique, il est difficile de précipiter une forme stable de $\text{Pb}(\text{OH})_2$. En effet, une température de $280\text{-}300^\circ\text{C}$ est nécessaire pour former $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (Newkirk et Hughes, 1970), ou un pH compris entre 10 et 11 (Weng et Wang, 2014) mais la littérature s'accorde sur le fait qu'il ne se forme pas facilement (Abel, 1975 ; Todd et Parry, 1964). Il est donc fort probable que le plomb précipite sous la forme carbonate et/ou sa forme carbonate hydraté au sein du dépôt.

Au vu de la faible différence entre les rayons ioniques du calcium et du plomb, on peut se demander si le plomb ne va pas se substituer à un atome de calcium dans le composé CaCO_3 formant ainsi un composé $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Pb}_x(\text{CO}_3)$. Bien qu'on observe un élargissement des pics DRX de l'aragonite, cette étude ne permet pas de garantir la présence de carbonate de plomb dans le dépôt et donc nous ne pouvons conclure sur la précipitation du plomb sous cette forme.

L'ajout de plomb en forte concentration dans l'eau de mer (de $0,06 \text{ mg/L}$ à $5,7 \text{ mg/L}$ de PbCl_2 soit de $2,1 \times 10^{-7}$ à $2,1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) ne modifie pas les processus de formation du dépôt calcomagnésien. Dans la gamme étudiée des densités de courant (de -150 à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), le potentiel pris par les électrodes se situe entre $-1,55$ et $-1,65 \text{ V/ECS}$, identiques aux valeurs trouvées lors de la formation du dépôt calcomagnésien sans dopage de l'eau de mer. Le plomb a été observé au sein du dépôt par microscopie électronique à balayage sur des coupes transverses. Celui-ci a donc bien précipité lors de la formation du dépôt. Bien que les concentrations de plomb en solution soient bien supérieures aux valeurs rencontrés dans l'eau

de mer naturelle (aux alentours de 1×10^{-9} mol/L (chapitre I) contre 2.1×10^{-7} à 2.1×10^{-5} mol/L dans cette étude), elles restent très inférieures aux concentrations en calcium et magnésium, respectivement 0.01 mol/L et 0.055 mol/L. Au regard des faibles concentrations en plomb ajoutée dans l'eau de mer il n'a donc pas été possible d'identifier la phase de plomb par μ -spectroscopie Raman, seules les phases aragonite et brucite étaient visibles. Les spectres obtenus par diffraction des rayons X montrent très clairement la présence des deux phases majoritaires brucite et aragonite. Cependant, certains pics se détachent du bruit de fond des spectres, et sembleraient correspondre à la phase carbonatée hydratée $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ de très faibles intensités dû à sa faible concentration. Les masses de plomb ajoutées correspondent à des concentrations d'étude très supérieures aux valeurs mesurées en eau de mer naturelle, mais restent malgré tout très faibles pour ces méthodes analytiques.

En ce qui concerne les potentialités d'utiliser la formation du dépôt calcomagnésien comme outil de remédiation, il faut retenir que la masse de plomb piégé augmente avec la masse de plomb ajoutée dans l'eau de mer. La formation du dépôt calcomagnésien permet de piéger efficacement le plomb car quelle que soit la valeur du dopage, le rendement moyen d'incorporation est de $20 \pm 10\%$ en 7 jours. Il a été difficile d'évaluer l'influence de la densité de courant sur masse de plomb incorporé au vu de la variabilité des résultats. Cependant, il faut noter que les échantillons obtenus à $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ contiennent souvent la plus grande masse de plomb et en particulier pour le dopage à Pb_{x20} (1.7 mg de Pb) pour lequel un rendement de 43% a été obtenu après seulement 7 jours. Les expériences menées à plus long terme, sous $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans une eau de mer dopée à Pb_{x100} , ont montré que la masse de plomb au sein du dépôt augmente très peu avec le temps. En effet, 19% du plomb est piégé dans le dépôt après 7 jours, 23.2% après 14 jours et 23.7% après 30 jours. Si le plomb précipite sous une forme carbonate au sein du dépôt, il est alors en compétition avec le calcium qui forme l'aragonite. Les ions carbonates CO_3^{2-} proviennent de l'acide carbonique H_2CO_3 formé par hydratation du dioxyde de carbone de l'air dissous dans l'eau. La formation de ces ions est le résultat d'une succession de réactions et la concentration en ions carbonates CO_3^{2-} peut être limitante pour la formation d'un mélange dépôt calcomagnésien/ $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$.

Références

- Abel, E. W. (1975). Tin and Lead. Dans *Comprehensive Inorganic Chemistry* (p. 105-146). U.K. : Pergamon Press.
- Grazulis, S., Chateigner, D., Downs, R. T., et al. (2009). Crystallography Open Database - An open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 42(4), 726-729.
- Harrison, R. M. et Laxen, D. P. H. (1984). *Lead pollution*. UK : Springer.
- Liu, Y. C., Liu, D. B., Zhao, Y., et al. (2015). Corrosion degradation behavior of Mg-Ca alloy with high Ca content in SBF. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 25(10), 3339-3347.
- Newkirk, A. E. et Hughes, V. B. (1970). Identification of the « Lead (II) Hydroxide » of Robin and Theolier. *Inorganic Chemistry*, 9(2), 401-404.
- OMS. (2016). *Intoxication au plomb et santé. Organisation mondiale de la santé - Aide mémoire n°379*. Récupéré le 29 juin 2017 de <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/fr/>
- Rosrucker, L., Samaniego, A., Grote, J.-P., et al. (2015). The pH Dependence of Magnesium Dissolution and Hydrogen Evolution during Anodic Polarization. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(7), C333-C339.
- Schweitzer, G. K. et Pesterfield, L. L. (2010). *The aqueous chemistry of the elements*. New York : Oxford University Press.
- Stumm, W. et Morgan, J. J. (1996). *Aquatic Chemistry - Chemical equilibria and rates in natural waters - Third edition* (Wiley-In). Canada : John Wiley & sons, inc.
- Taheri, M., Kish, J. R., Birbilis, N., et al. (2014). Towards a physical description for the origin of enhanced catalytic activity of corroding magnesium surfaces. *Electrochimica Acta*, 116, 396-403.
- Todd, G. et Parry, E. (1964). Character of lead hydroxide and basic lead carbonate. *Nature*, 202, 386-387.
- Weng, N. et Wang, W.-X. (2014). Variations of trace metals in two estuarine environments with contrasting pollution histories. *The Science of the total environment*, 485-486, 604-14.

Chapitre VI :

Utilisation du dépôt calcomagnésien comme outil de remédiation de l'eau de mer

1. PRECIPITATION SIMULTANEE DU PLOMB ET DU NICKEL AU SEIN DU DEPOT	- 146 -
1.1. SUIVIS CHRONOPOTENTIOMETRIQUES	- 147 -
1.2. CARACTERISATIONS DES DEPOTS OBTENUS EN PRESENCE DE PLOMB ET NICKEL..	- 148 -
1.1.1. <i>Analyses de l'ensemble du dépôt par diffraction des rayons X.....</i>	<i>- 148 -</i>
1.1.2. <i>Estimation du rendement d'incorporation simultanée du nickel et du plomb.....</i>	<i>- 149 -</i>
1.2. DISCUSSIONS / SYNTHESE.....	- 151 -
2. REDISSOLUTION DU NICKEL INCORPORE APRES ARRET DE LA POLARISATION	- 152 -
2.1. COURBES CHRONOPOTENTIOMETRIQUES	- 152 -
2.2. CARACTERISATIONS DES DEPOTS.....	- 153 -
2.2.1. <i>Analyses de l'ensemble du dépôt par diffraction des rayons X.....</i>	<i>- 153 -</i>
2.2.2. <i>Quantification du nickel restant dans le dépôt.....</i>	<i>- 154 -</i>
2.3. DISCUSSIONS / SYNTHESE	- 156 -
3. EXPERIENCES <i>IN-SITU</i> – PIEGEAGE DE CONTAMINANTS EN ZONE INDUSTRIELLE.....	- 157 -
3.1. CARACTERISATIONS DES GRILLES D'ACIER GALVANISE UTILISEES <i>IN SITU</i>	- 158 -
3.2. CARACTERISATIONS DES DEPOTS.....	- 158 -
3.2.1. <i>Analyse de l'ensemble du dépôt par diffraction des rayons X.....</i>	<i>- 160 -</i>
3.2.2. <i>Quantification des contaminants incorporés in situ</i>	<i>- 161 -</i>
3.3. DISCUSSIONS/SYNTHESE	- 165 -
REFERENCES	- 168 -

Après avoir étudié le comportement du dépôt calcomagnésien sur acier galvanisé (chapitre III), nous avons vu qu'en présence de nickel ou de plomb dans l'eau de mer, ces deux contaminants métalliques précipitaient au sein de ce dépôt. Sous sa forme hydroxyde pour le nickel et sous sa forme carbonaté pour le plomb, ils forment alors un dépôt mixte calcomagnésien-Ni(OH)₂ (chapitre IV) ou calcomagnésien-Pb(CO₃) (chapitre V).

Suite à ces travaux, l'étude de l'incorporation simultanée des deux éléments nickel et plomb dans l'eau de mer et de la formation du dépôt calcomagnésien en présence de ces deux contaminants aux processus d'intégration différents est présentée dans la première partie de ce chapitre. Puis, le devenir du nickel précipité dans le dépôt est étudié en l'absence de polarisation pour en connaître sa stabilité et estimer les risques liés à une potentielle redissolution et donc sa dispersion dans l'eau de mer.

Enfin, au regard des résultats obtenus, l'utilisation du dépôt calcomagnésien comme piège à contaminants de zones maritimes potentiellement enrichies en éléments métalliques comme les zones portuaires, est testée. Les expérimentations ont alors été menées sur une plateforme *in situ* développée au sein du laboratoire et installée dans une zone maritime fortement anthropisée (forte activité industrielle et portuaire) de Nouméa. La zone choisie, susceptible de contenir différents éléments métalliques, permet ainsi de tester en conditions environnementales réelles, la capacité du procédé à piéger les éléments métalliques.

1. Précipitation simultanée du plomb et du nickel au sein du dépôt

Après avoir évalué la précipitation du nickel et du plomb individuellement au sein d'un dépôt calcomagnésien, nous nous sommes intéressés à l'ajout simultané de ces éléments. Pour cela, une solution d'eau de mer artificielle a été dopée à 1×10^{-4} mol/L de PbCl₂ et à 1×10^{-4} mol/L de NiCl₂.6H₂O, soit respectivement 41.4 mg et 11.7 mg de Pb et de Ni, sous forme dissoute et/ou précipité dans 2L d'eau de mer artificielle agité par un barreau magnétique. Ces concentrations ont été choisies afin de rester dans les gammes de concentrations en nickel ou plomb seuls. Ainsi, considérant les solubilités différentes des deux éléments, nous avons choisi une concentration de nickel suffisamment élevée afin de garantir un "réservoir" en ions Ni²⁺ sans pour autant que la concentration de plomb soit trop élevée (Figure VI-1).

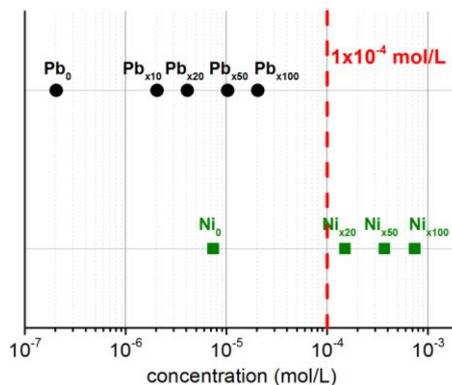


Figure VI-1 : concentrations en nickel et en plomb étudiées dans les chapitres IV et V, $[M]_0$ = solubilité du métal dans l'eau de mer avec $M=Ni$ ou Pb

Le dépôt a été formé sur un fil d'acier galvanisé polarisé à -200 , -250 et $-300 \mu A/cm^2$ pendant 7 jours. L'ajout des sels s'est effectué à nouveau après un délai de 24 heures afin d'éviter la déposition immédiate des éléments métalliques sur le fil métallique.

1.1. Suivis chronopotentiométriques

Les courbes chronopotentiométriques indiquent que les potentiels des électrodes sont assez similaires pour -200 , -250 et $-300 \mu A/cm^2$ puisqu'ils tendent tous, après 24h, vers des valeurs comprises entre -1.55 et -1.65 V/ECS (Figure VI-2). Ces résultats coïncident avec ceux obtenus sans ajout de nickel ou plomb (chapitre III). L'ajout à 24h des sels de nickel et plomb présents en grande quantité dans la solution (1×10^{-4} mol/L) ne semble en rien gêner la formation du dépôt à la surface de l'électrode. Les potentiels restent stables durant les 6 jours suivants de polarisation. Les photographies des dépôts obtenus montrent le dépôt ayant précipité à la surface de l'acier galvanisé (Figure VI-2). Ce dépôt semble de plus en plus épais lorsque la densité de courant augmente puisque la surface métallique, que l'on distingue encore à $-200 \mu A/cm^2$, ne l'est plus à $-300 \mu A/cm^2$. Des grains verdâtres déjà observés dans le chapitre IV et identifiés comme de l'hydroxyde de nickel sont visibles à l'œil nu sur les trois électrodes.

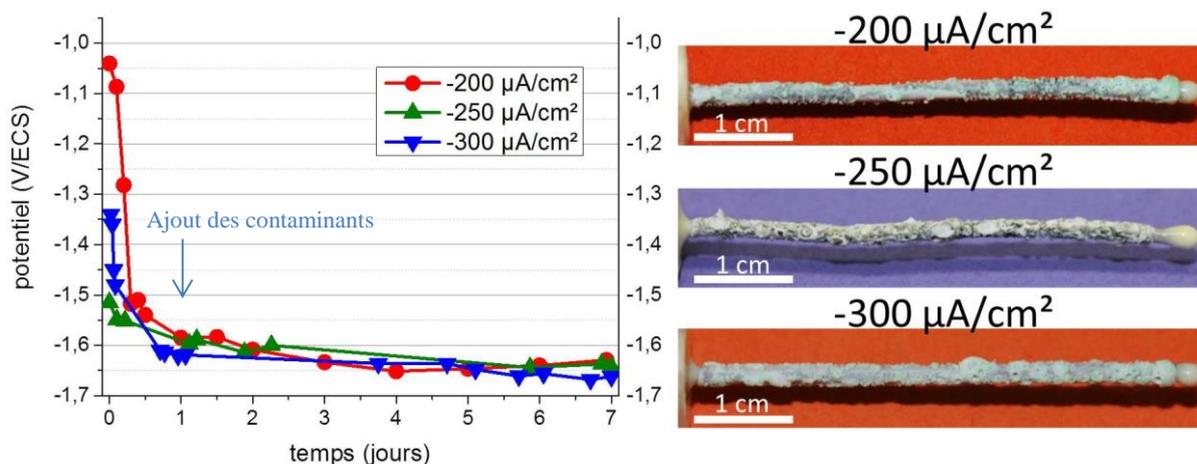


Figure VI-2 : suivis chronopotentiométriques des électrodes polarisées de -200 à $-300 \mu A/cm^2$ dans une eau de mer artificielle contaminée en nickel et en plomb (1×10^{-4} mol/L) pendant 7 jours et photographies des électrodes après 7 jours de polarisation

1.2. Caractérisations des dépôts obtenus en présence de plomb et nickel

Les dépôts obtenus après 7 jours à -200 , -250 et $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ont été broyés puis analysés par diffraction des rayons X (DRX) afin de déterminer la composition du dépôt. A partir des diffractogrammes, une quantification des phases identifiées a été effectuée à l'aide du logiciel MAUD. 20 mg de dépôt ont également été dissous dans de l'acide nitrique dilué puis analysés par ICP-OES pour quantifier le nickel et le plomb éventuellement incorporés dans le dépôt.

1.1.1. Analyses de l'ensemble du dépôt par diffraction des rayons X

Seuls les composés majoritaires du dépôt sont visibles sur les spectres obtenus par DRX (Figure VI-3(a)). Ces composés ont été identifiés comme étant la brucite et l'aragonite. Si la position des pics caractéristiques ne change pas avec la densité de courant, leur intensité par contre varie, pouvant signifier une évolution des proportions des composés (Figure VI-3(a)). Sur la Figure VI-3(b) présentant les spectres dans l'intervalle des angles de diffraction compris entre 20° et 40° , des pics de très faible intensité semblent sortir du bruit de fond, notamment autour de 24.5° . Ils pourraient être associés au carbonate de plomb hydraté $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, mais il est cependant difficile de conclure.

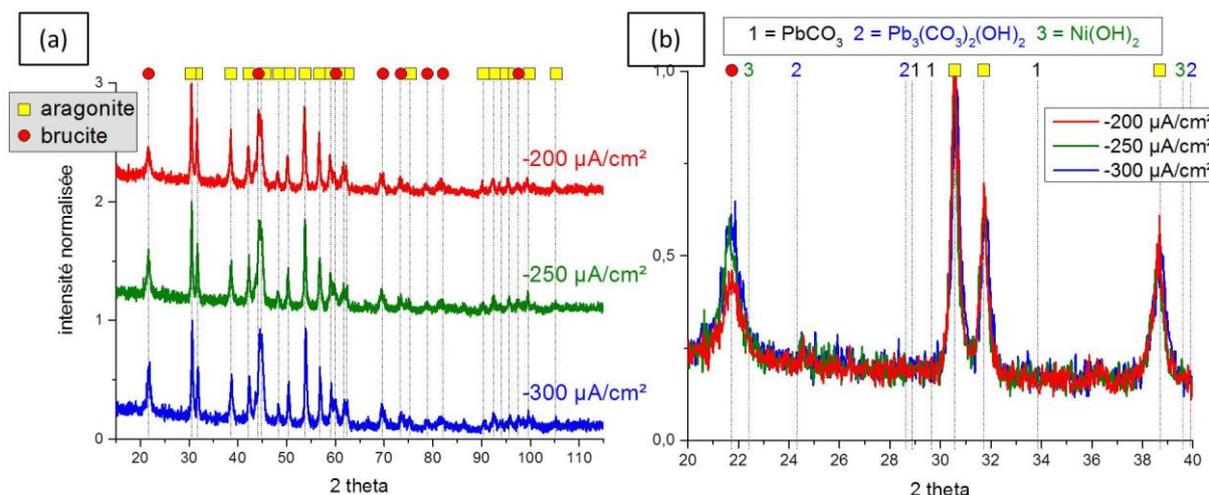


Figure VI-3 : (a) spectres DRX des dépôts obtenus après 7 jours à -200 , -250 et $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans de l'eau de mer artificielle contaminée en nickel et en plomb à hauteur de $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (b) zoom entre 20° et 40°

La variation d'intensité des pics est essentiellement liée à la variation de la proportion des phases présentes dans le dépôt en fonction de la densité de courant. L'utilisation du logiciel MAUD, basé sur l'affinement Rietveld, a permis de quantifier ces phases (Figure VI-4). Comme déjà observé précédemment, la phase brucitique augmente avec la densité de courant. En effet, elle est d'environ 30% à $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et de 38% à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. On notera la reproductibilité remarquable obtenue pour la polarisation à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ puisque la proportion de brucite est identique à l'expérience réalisée en présence de Ni seul durant 7 jours (paragraphe 2.2.1., Figure VI-7) en tenant compte de l'erreur estimée.

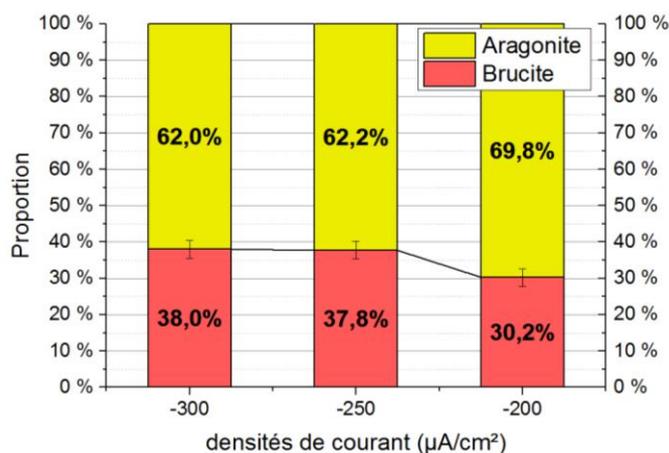


Figure VI-4 : proportion brucite/aragonite au sein des dépôts formés à -200, -250 et -300 µA/cm² pendant 7 jours

Cette évolution de proportion des phases hydroxydes et carbonatées en fonction de la densité de courant est intéressante pour la remédiation des contaminants métalliques. En effet, le nickel précipitant au sein du dépôt préférentiellement sous sa forme hydroxyde (chapitre IV) alors que le plomb semble précipiter sous sa forme carbonatée (chapitre V), la densité de courant imposée a un rôle primordial sur l'efficacité d'incorporation de ces deux éléments, et par conséquent sur le processus de décontamination.

1.1.2. Estimation du rendement d'incorporation simultanée du nickel et du plomb

20 mg de chaque dépôt a été dissous par de l'acide nitrique avant analyse par ICP-OES. Cette analyse permet de quantifier le nickel et le plomb contenus dans les dépôts formés à -200, -250 et -300 µA/cm² pendant 7 jours. L'eau de mer a été dopée avec une concentration en sels de 1×10^{-4} mol/L pour le nickel et le plomb (respectivement 11.74 mg et 41.44 mg). Les expériences ont été réalisées dans un volume d'eau de mer artificielle de 2L sous agitation. Les masses de nickel et de plomb incorporées dans le dépôt sont calculées à partir des concentrations massiques données en mg/g sec après analyse par ICP-OES et multipliées par la masse de dépôt formé, en supposant une répartition des éléments homogène au sein du dépôt. Enfin, le rendement d'incorporation est défini par le rapport de la masse de nickel (respectivement de plomb) mesurée dans le dépôt sur la masse de nickel (respectivement de plomb) ajoutée dans l'eau de mer. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau VI-1 suivant.

Densité de courant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Masse ajoutée dans l'eau de mer (mg)		Masse de dépôt formé (mg)	Masse incorporée dans le dépôt (mg)		Pourcentage massique dans le dépôt		Rendement d'incorporation	
	Ni	Pb		Ni	Pb	Ni	Pb	Ni	Pb
-200	11.7	41.4	109.6	1.1	0.9	1.0 %	0.8 %	9.3 %	2.1 %
-250			136.3	1.6	0.7	1.2 %	0.5 %	14.0 %	1.6 %
-300			173.7	1.8	0.4	1.1 %	0.2 %	15.6 %	0.9 %

Tableau VI-1 : Masse en milligrammes, pourcentage massique dans le dépôt et rendement d'incorporation du nickel et plomb incorporés dans les dépôts obtenus à -200, -250 et -300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 7 jours dans de l'eau de mer dopée en nickel et en plomb (1×10^{-4} mol/L soit respectivement 11.7 et 41.4 mg)

On observe que les masses de nickel ou plomb incorporées en fonction de la densité de courant sont différentes (Figure VI-5). En effet, la masse de nickel incorporée augmente avec la densité de courant (1.1 mg à -200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et 1.8 mg à -300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) alors que, dans le même temps, celle du plomb diminue (0.9 mg à -200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ contre 0.4 mg à -300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Ces résultats semblent confirmer que le plomb précipite sous une forme carbonatée tandis que le nickel précipite sous sa forme hydroxyde. En effet, les fortes densités de courant, en valeur absolue, favorisent la formation de brucite et donc aussi d'hydroxyde de nickel au détriment du carbonate de calcium (Akamine et Kashiki, 2004 ; Humble, 1948). Les faibles densités de courant favorisent la formation de CaCO_3 et donc aussi la précipitation du Pb, vraisemblablement sous sa forme carbonatée. Les rendements d'incorporation pour chaque élément suivent ces observations : lorsque la valeur absolue de la densité de courant augmente, ce rendement augmente pour le nickel et diminue pour le plomb. Le rendement d'incorporation du plomb reste cependant faible devant celui du nickel. Cela vient probablement du fait que les mécanismes de précipitation de l'hydroxyde de nickel se passent en une seule étape alors qu'il en faut deux pour que le carbonate de plomb précipite. En effet, Ni^{2+} s'associe directement avec les OH^- formés à la surface de l'électrode métallique alors que Pb^{2+} s'associe aux ions carbonates formés par le déplacement de l'équilibre calcocarbonique de l'eau de mer. Enfin, il faut noter que le pourcentage massique du nickel reste équivalent et aux alentours de 1% selon la densité de courant alors que celui du plomb diminue.

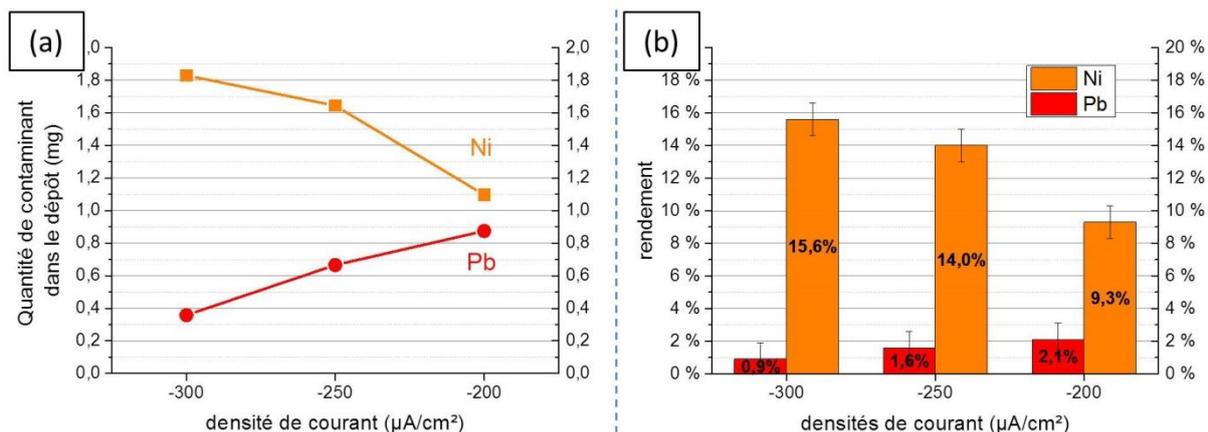


Figure VI-5 : représentation graphique des quantités de nickel et plomb présentes dans les dépôts (a) et des rendements (b) en fonction de la densité de courant imposée.

1.2. Discussions / Synthèse

Les expériences des chapitres IV et V nous ont permis de savoir que le nickel précipite principalement sous sa forme hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et que le plomb semble précipiter sous une forme carbonatée $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{CO}_3$ ou PbCO_3 et/ou hydraté $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Mais l'hydroxyde de nickel est favorisé par les fortes densités de courant en valeur absolue alors que ce n'est pas le cas pour les phases carbonatées du plomb. Pour déterminer les conditions optimales pour la précipitation simultanée de ces deux composés, une série d'expérience de -200 à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a donc été réalisée pendant 7 jours.

Bien que les courbes chronopotentiométriques soient quasi-identiques pour les trois densités de courant, les compositions des dépôts sont légèrement différentes. L'analyse par DRX indique que la proportion de brucite est supérieure à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ par rapport à $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Par conséquent, la phase aragonite est plus faible à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ qu'à $-200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Les masses de nickel et plomb incorporées dans le dépôt sont fonction de la densité de courant. Le piégeage du nickel est favorisé par les fortes densités de courant et le piégeage du plomb est favorisé pour les densités de courant plus faibles. Pour les fortes densités de courant, la réduction de l'eau est favorisée ce qui produit une grande quantité d'ions OH^- à la surface de l'électrode donc une augmentation locale du pH. Les phases hydroxydes se forment alors préférentiellement (brucite et $\text{Ni}(\text{OH})_2$). A faible densité de courant, c'est la réduction du dioxygène qui se passe principalement, conduisant à une augmentation modérée du pH. Ces dernières conditions ne favorisent donc pas les formes hydroxydes et les phases carbonatées sont alors majoritaires. Cela confirme que, même si les formes cristallines sous lesquelles précipite le plomb n'ont pas été clairement identifiées par DRX ou μ -spectrométrie Raman, les plus probables sont malgré tout $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{CO}_3$, PbCO_3 et/ou $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$.

Pour une utilisation du dépôt calcomagnésien comme outil de remédiation de l'eau de mer, il est alors essentiel de considérer l'importance de la densité de courant appliquée afin d'avoir la méthode la plus efficace possible pour l'élément ciblé. Suivant les métaux présents en solution, s'ils précipitent plutôt sous leur forme hydroxyde ou sous leur forme carbonatée, il faudra appliquer une densité de courant adaptée. En cas de mélange d'éléments ciblés et pour

une précipitation simultanée, il faudra choisir une densité de courant qui sera un compromis des conditions expérimentales optimales de chaque élément. Enfin, pour des contaminants inconnus, il faudra choisir une densité de courant qui permet de piéger les deux formes.

2. Redissolution du nickel incorporé après arrêt de la polarisation

Il a été montré que la brucite $Mg(OH)_2$ du dépôt calcomagnésien se dissout et libère alors des ions OH^- . Ces ions modifient le pH environnant et créent des conditions favorables à la précipitation de $CaCO_3$ (Mondet, 2017 ; Nguyen Dang *et al.*, 2017 ; Zanibellato, 2016). Partant de là, le $Ni(OH)_2$ précipité au sein du dépôt va-t-il lui aussi se dissoudre ? Pour répondre à cette question, un dépôt calcomagnésien- $Ni(OH)_2$ est formé pendant 7 jours à $-300 \mu A/cm^2$ dans 2L d'eau de mer dopée à la concentration $Ni_{x20} = 35.2 \text{ mg/L}$. L'électrolyte a ensuite été changé et remplacé par une eau de mer artificielle sans nickel puis deux types d'expériences ont été réalisés (Tableau VI-2). Pour le premier type, une polarisation de $-300 \mu A/cm^2$ a été maintenue durant 7 jours supplémentaires. On a donc simulé une pollution en nickel durant les 7 premiers jours puis un retour à la normale durant les 7 jours suivants. Pour le deuxième type, la polarisation a été stoppée après le renouvellement de l'eau de mer, laissant l'électrode à son potentiel de corrosion pendant 7 jours. Dans ce second cas, on a simulé une pollution en nickel pendant 7 jours suivi d'une coupure de polarisation. Ces deux expériences ont été réalisées 2 fois par souci de reproductibilité. Les solutions d'eau de mer artificielle sont maintenues sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique.

	0 à 7 jours, EDMA dopée à Ni_{x20}	7 à 14 jours, EDMA non dopée
Coupure polarisation	$-300 \mu A/cm^2$	ocp
Maintien polarisation	$-300 \mu A/cm^2$	$-300 \mu A/cm^2$

Tableau VI-2 : Conditions expérimentales pour l'étude de la redissolution du nickel incorporé (EDMA : Eau de Mer Artificielle ; ocp : open circuit potentiel)

2.1. Courbes chronopotentiométriques

Les courbes chronopotentiométriques montrent que le potentiel des électrodes est similaire et se situe entre -1.55 et -1.60 V/ECS pendant les 7 premiers jours (Figure VI-6). Ceci est en accord avec les résultats obtenus dans les chapitres précédents. Après les 7 premiers jours, les conditions changent, ce qui se traduit par des courbes différentes. Lorsque la polarisation est maintenue, le potentiel reste cathodique mais remonte légèrement et tend vers -1.50 V/ECS après 14 jours (courbes rouges - Figure VI-6). Cette observation, déjà discutée, est probablement due à la dégradation du revêtement en zinc de l'acier galvanisé. Ainsi, l'absence de Ni dans la deuxième phase de polarisation ne semble pas changer le comportement électrochimique du fil galvanisé. Par contre, lorsque la polarisation est stoppée, le potentiel remonte brusquement à son potentiel de corrosion ($\approx -1.0 \text{ V/ECS}$) puis continue à augmenter très légèrement (courbes bleues - Figure VI-6). Au fil du temps, le revêtement de zinc de

l'acier galvanisé va s'oxyder et se dégrader. Le potentiel de l'électrode devrait alors tendre alors vers celui de l'acier brut si l'expérience est poursuivie.

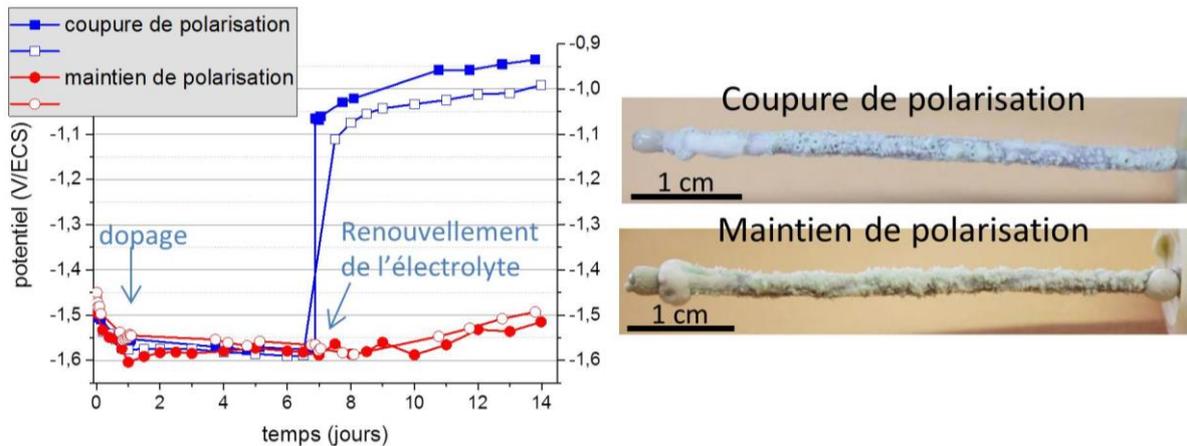


Figure VI-6 : Duplicatas des suivis chronopotentiométriques des électrodes polarisées pendant 14 jours à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (courbes rouges) et polarisées pendant 7 jours à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ puis non polarisée (ocp : potentiel à circuit ouvert) (courbes bleues). Dans les 2 cas, les 7 premiers jours l'eau de mer étaient dopée en nickel à $\text{Ni}_{x20} = 35.18 \text{ mg/L}$ et les 7 derniers jours l'électrolyte est remplacé par de l'eau de mer non dopée. Photographies des électrodes après 14 jours

Les photographies des électrodes (Figure VI-6) montrent que le dépôt est relativement épais dans les deux cas. Des zones vertes sont toujours visibles ce qui révèle qu'après rupture ou non de la polarisation, il doit rester du nickel sous sa forme $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

2.2. Caractérisations des dépôts

Les dépôts obtenus après 14 jours d'expérience ont d'abord été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), la proportion en brucite et aragonite est calculée à l'aide du logiciel MAUD qui utilise l'affinement Rietveld. Ensuite, les dépôts ont été analysés par ICP-OES pour quantifier le nickel restant dans le dépôt. On compare enfin les masses de nickel obtenues au chapitre IV dans les mêmes conditions et celles déterminées ici. Ces résultats vont déterminer si le nickel incorporé en 7 jours sous sa forme $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est toujours présent au bout de 14 jours ou s'il s'est dissous au cours du temps, comme cela a été montré pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lors de précédentes études. Les électrodes du chapitre IV sont alors des électrodes témoins pour 7 jours et 14 jours de polarisation dans de l'eau de mer dopée.

2.2.1. Analyses de l'ensemble du dépôt par diffraction des rayons X

Les dépôts ont été broyés et analysés par DRX. On remarque que les spectres obtenus avec maintien ou coupure de polarisation après 7 jours sont similaires (Figure VI-7(a)). Seuls l'aragonite et la brucite présentent des pics caractéristiques sur les spectres puisque, comme lors des précédents chapitres, la proportion en hydroxyde de nickel est très faible comparée à celles de CaCO_3 et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et que de plus, les pics DRX caractéristiques du $\text{Ni}(\text{OH})_2$ coïncident avec ceux de l'aragonite et de la brucite (chapitre IV). Il faut également noter qu'on remarque une augmentation de l'intensité des pics de brucite entre la condition "coupure de polarisation" et la condition "maintien de polarisation", provoquée par une augmentation de la proportion en brucite au détriment de l'aragonite. Ces proportions ont été calculées à l'aide

du logiciel MAUD. Les proportions des doublons rentrant dans l'erreur absolue de 5%, correspondant aux erreurs pouvant provenir du DRX, de l'opérateur et du logiciel, nous avons choisi de montrer la moyenne des proportions obtenues respectivement pour chaque reproduction des expériences (Figure VI-7(b)). Afin de pouvoir comparer les résultats, les proportions en brucite et aragonite des dépôts obtenus après 7 jours et après 14 jours à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans 2L d'eau de mer contaminée en $\text{Ni}_{x20} = 35.2 \text{ mg/L}$ (montrées dans le chapitre IV) sont également présentées Figure VI-7(b).

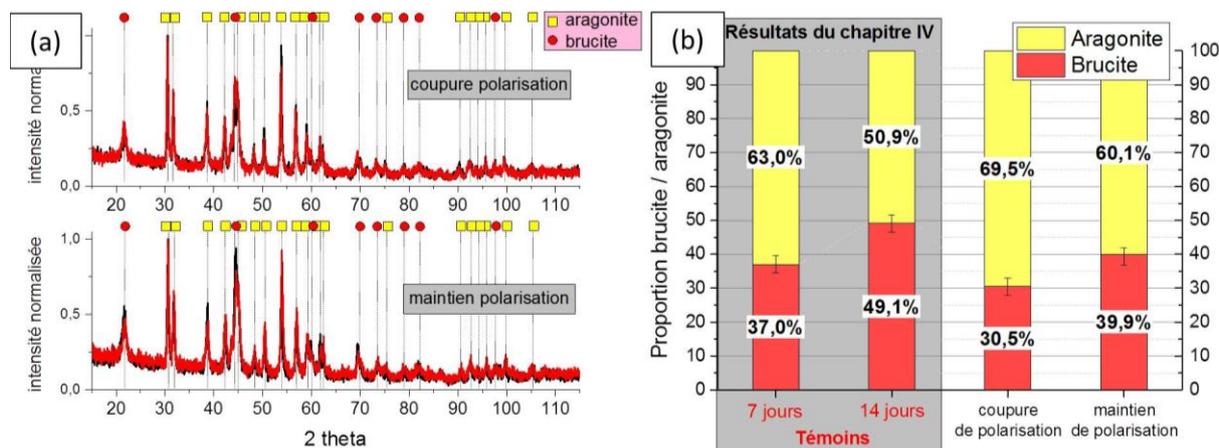


Figure VI-7 : spectres DRX (a) et proportion brucite/aragonite (b). Les dépôts sont formés pendant 7 jours dans l'eau de mer dopée à $\text{Ni}_{x20} = 35.18 \text{ mg/L}$ avec $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Après 7 jours l'eau de mer est renouvelée sans être dopée et soit la polarisation est maintenue soit elle est coupée pendant 7 jours supplémentaires.

L'électrode pour laquelle il y a eu arrêt de la polarisation à $t=7$ jours possède une proportion en brucite plus faible que l'électrode témoin polarisée 7 jours. On peut donc supposer que l'arrêt de la polarisation provoque une modification de la composition du dépôt. L'électrode pour laquelle il y a eu un maintien de polarisation possède une proportion en brucite quasi identique à l'électrode témoin polarisée 7 jours. Il faut aussi noter une différence de 9.2 points entre les proportions en brucite de ce même témoin et l'électrode avec maintien de polarisation (respectivement 50.9% et 60.2%). Dans le chapitre IV, nous avons émis l'hypothèse que la présence d'hydroxyde de nickel engendre une surestimation de la proportion de brucite. Cette surestimation pourrait alors être importante lors des expériences de plus longue durée ayant incorporé plus de nickel. Il est également possible que, le fait de retirer une solution d'eau de mer devenue alcaline, remplacée par une solution à $\text{pH}=8.2$ mais également, même si le renouvellement de l'eau de mer fut rapide, de couper la polarisation quelques minutes diminuant ainsi le pH interne du dépôt, la brucite va se redissoudre légèrement. Ainsi, la proportion de brucite obtenue sans coupure de polarisation est alors plus faible que le témoin à 14 jours.

2.2.2. Quantification du nickel restant dans le dépôt

Les dépôts ont été broyés (20 mg) puis dissous dans 10 mL d'une solution d'acide nitrique peu concentrée. Ces solutions ont été analysées par ICP-OES pour quantifier la masse de nickel restant dans le dépôt après 14 jours. Les masses de nickel sont donc calculées à partir des concentrations massiques déterminées après analyse par ICP-OES et des masses de dépôt

formé (Tableau VI-3). Le pourcentage massique est le rapport entre la masse de nickel dans le dépôt et la masse de dépôt à la fin de l'expérience. Pour une concentration en nickel de 1.5×10^{-4} mol/L, on a utilisé 35.2 mg/L de sel de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, soit pour 2L d'eau de mer, une masse en élément nickel de 17.4 mg. Comme pour le paragraphe précédent, les résultats obtenus après 7 jours et 14 jours à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans de l'eau de mer contaminée en Ni_{x20} sont également présentés car ils constituent les témoins 7 jours et 14 jours.

Conditions expérimentales	Masse de dépôt formé (mg)	Masse de nickel incorporé (mg)	Pourcentage massique de nickel dans le dépôt
Coupure de polarisation après 7 jours 7 jours à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans <i>EDMA dopée à Ni_{x20}</i> + 7 jours ocp dans <i>EDMA renouvelée</i>	149.3	2.1	1.4%
	176.7	2.5	1.4%
Maintien de polarisation après 7 jours 7 jours à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans <i>EDMA dopée à Ni_{x20}</i> + 7 jours à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans <i>EDMA renouvelée</i>	246.7	2.6	1.0%
	300.5	2.6	0.8%
Témoin 7 jours 7 jours à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans <i>EDMA dopée à Ni_{x20}</i>	170.0	2.8	1.7%
Témoin 14 jours 14 jours à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans <i>EDMA dopée à Ni_{x20}</i>	498.6	7.1	1.4%

Tableau VI-3 : masse de nickel mesurée dans le dépôt et pourcentage massique de nickel. Les dépôts sont formés pendant 7 jours dans l'eau de mer dopée à $\text{Ni}_{x20} = 35.2 \text{ mg/L}$ avec $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Après 7 jours l'eau de mer est renouvelée et est non dopée et soit la polarisation est maintenue soit elle est coupée pendant 7 jours supplémentaires. $\text{Ni}_{x20} = 1.5 \times 10^{-4}$ mol/L de Ni soit 35.2 mg. (ocp = open circuit potential, EDMA = eau de mer artificielle).

Pour les deux dépôts obtenus après coupure de polarisation au bout de 7 jours, on remarque que la masse de nickel et le pourcentage massique sont inférieurs au témoin 7 jours. Les pourcentages massiques de nickel sont identiques dans les duplicatas à 1.4% près (Figure VI-8).

Pour les deux dépôts obtenus sans coupure de polarisation la masse de dépôt est environ 40% supérieure au témoin 7 jours. Le dépôt a donc bien continué à croître durant la semaine suivante. La masse de nickel contenue dans le dépôt est par contre identique à ± 0.2 mg au témoin 7 jours (Figure VI-8). Il n'y a donc pas eu de perte significative de nickel par redissolution lorsque la polarisation est maintenue. Mais comme le dépôt a continué à croître, et qu'il n'y avait plus de nickel en solution après 7 jours, le pourcentage massique en nickel est alors inférieur au témoin 14 jours

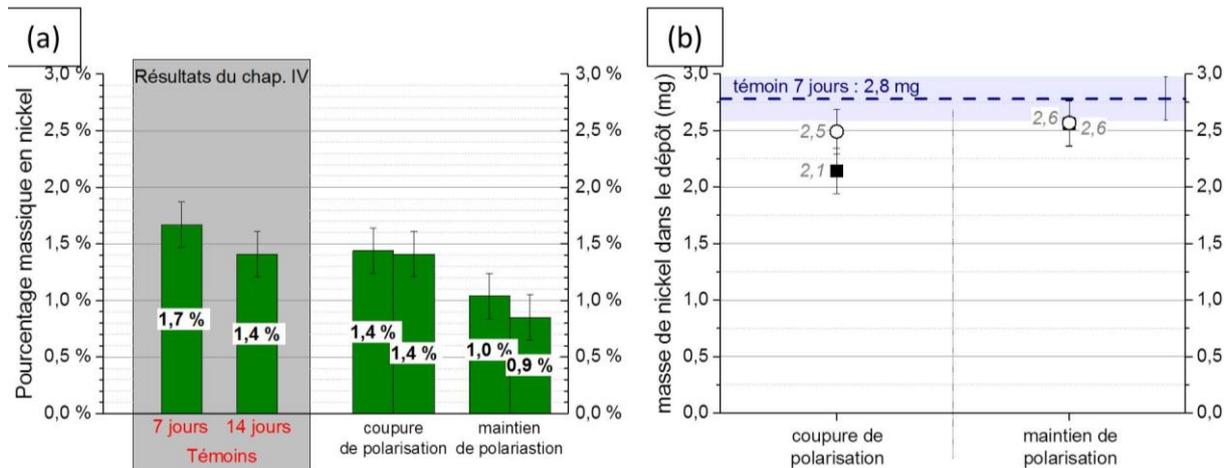


Figure VI-8 : Pourcentage massique de nickel dans le dépôt(a) et masse de nickel dans le dépôt (b) . Les dépôts sont formés pendant 7 jours dans l'eau de mer dopée à $Ni_{x20} = 35.2 \text{ mg/L}$ avec $-300 \mu\text{A/cm}^2$. Après 7 jours l'eau de mer est renouvelée et est non dopée et soit la polarisation est maintenue soit elle est coupée pendant 7 jours supplémentaires. $Ni_{x20} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ soit 35.2 mg . (ocp = open circuit potential, EDMA = eau de mer artificielle).

2.3. Discussions / synthèse

Les expériences ont été réalisées pour former un dépôt sur acier galvanisé pendant 7 jours à $-300 \mu\text{A/cm}^2$ dans une eau de mer artificielle dopée à $Ni_{x20} = 35.2 \text{ mg/L}$. L'eau de mer a ensuite été renouvelée mais sans dopage et les 7 jours suivants, la polarisation a été coupée ou maintenue. L'objectif était d'évaluer les risques de relargage du nickel incorporé les 7 premiers jours dans le dépôt.

La coupure de la polarisation a provoqué une augmentation du potentiel de l'électrode métallique vers son potentiel de corrosion en seulement 3 heures et les résultats ont montré une masse de nickel restant inférieure au témoin. Ceci provient très probablement de la dissolution d'une partie du dépôt provoqué par l'arrêt de la polarisation. Si la réduction de l'eau à l'interface métal/eau de mer n'a plus lieu, les ions OH^- ne sont plus formés, le pH diminue et se tamponne à celui de l'eau de mer. Les phases hydroxydes ne sont plus stables et se dissolvent progressivement (Mattigod *et al.*, 1997 ; Pokrovsky et Schott, 2004). Par ailleurs, des études ont montrés que cette dissolution des composés hydroxydes libère leurs ions OH^- et ainsi provoque une légère augmentation du pH. C'est ainsi que les conditions favorables à la précipitation du carbonate de calcium sont obtenues (Nguyen Dang *et al.*, 2017 ; Zanibellato, 2016). Ainsi, nous observons bien une diminution de la proportion de brucite au profit de l'aragonite. L'hydroxyde de nickel subit le même processus puisque la quantité de nickel mesurée diminue après les 7 jours sans polarisation. Cette diminution reste relativement faible et on peut alors se demander si, comme observé par Zanibellato (Zanibellato, 2016), "l'encapsulation" des zones riches en brucite par l'aragonite suite à la dissolution de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ne va pas limiter le relargage total du Ni piégé lors de longues coupures de la polarisation. En effet, Zanibellato a mis en évidence dans ses travaux de thèse, que lors de l'immersion de brucite dans de l'eau de mer sous forme de blocs, cette dernière ne se dissolvait que partiellement alors qu'après immersion de brucite sous forme de poudre, la dissolution était presque totale. Ce résultat s'explique par l'aire de la surface de brucite en

contact avec l'eau de mer à pH=8.2. Pour un bloc de brucite, la surface externe va se dissoudre et permettre la formation d'une croûte d'aragonite ("encapsulation"), diminuant au cours du temps l'aire de la surface en contact avec l'eau de mer et retardant ainsi la poursuite de la dissolution. Pour la poudre, l'aire de la surface en contact est beaucoup plus grande que celle du bloc, la dissolution est donc presque totale. C'est aussi la raison pour laquelle on retrouve environ 30% de brucite dans des morceaux de Géocorail® après 20 ans laissé à l'abandon sans polarisation (résultat interne au projet ANR EcoCorail et encore non publié). Ainsi, compte tenu que le Ni(OH)₂ précipite dans les mêmes zones que la brucite, il se peut qu'une quantité non négligeable de Ni reste piégé malgré une rupture de la polarisation.

Le maintien de la polarisation a permis de vérifier la stabilité du piégeage du nickel lorsque la concentration en nickel de l'eau de mer est à nouveau nulle, ce qui pourrait déplacer les équilibres de précipitation de l'hydroxyde de nickel. Après 14 jours de polarisation, la masse du dépôt augmente de 40% par rapport au témoin 7 jours. La composition du dépôt ne varie pas entre 7 et 14 jours puisque la proportion brucite/aragonite reste la même avec un rapport massique d'environ 40% / 60%. La masse de nickel dans le dépôt reste la même qu'à 7 jours. On peut donc conclure que le maintien de la polarisation permet de garantir des conditions de pH interne au dépôt suffisamment élevées pour inhiber la dissolution de l'hydroxyde de nickel. Le dépôt calcomagnésien continue à croître et le nickel présent dans le dépôt reste donc piégé.

3. Expériences *in-situ* – Piégeage de contaminants en zone industrielle

Une plateforme *in-situ* a été installée dans une zone maritime de Nouméa fortement anthropisée (forte activité industrielle et portuaire) et donc susceptible de contenir différents éléments métalliques, afin de tester en conditions environnementales réelles la capacité du procédé à piéger les éléments métalliques. Le laboratoire déporté de Numbo a alors été installé dans le courant de l'année 2016 par l'équipe de l'ISEA. Peu d'essais ont pu être effectués car un incident météorologique a endommagé fortement la plateforme et le plan d'expérience pensé a dû être écourté. Néanmoins, 3 conditions expérimentales ont pu être étudiées (Tableau VI-4). La première condition (-1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ - 7 jours) a été réalisée sur 3 électrodes métalliques, les deux autres conditions n'ont été expérimenté que sur une seule. Pour ces expériences *in situ*, nous sommes passés du fil d'acier galvanisé (échelle laboratoire) à des grilles d'acier galvanisé de maillage de 6 mm de surface métallique d'environ 200 cm² (échelle semi-industrielle).

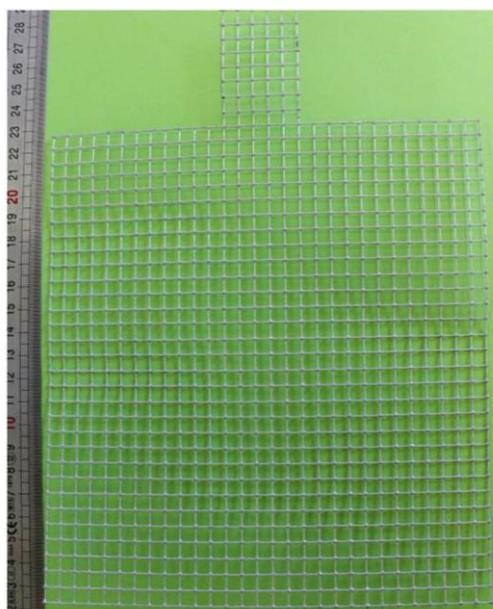
Densité de courant	Durée de la polarisation	Nombre d'électrodes
-1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	7 jours	3
-300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	7 jours	1
-300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	30 jours	1

Tableau VI-4 : conditions expérimentales étudiées au laboratoire *in-situ* de Numbo

Le suivi chronopotentiométrique automatique n'était pas encore mis en place, toutefois, un relevé ponctuel (non montré) a été effectué afin de vérifier les valeurs de potentiel des électrodes et donc le bon déroulement des expériences.

3.1. Caractérisations des grilles d'acier galvanisé utilisées *in situ*

L'acier galvanisé utilisé pour les expériences réalisées à Numbo a été analysé par fluorescence X afin de déterminer les éléments qui composent le revêtement de galvanisation (Figure VI-9). On remarque que la couche de galvanisation est relativement épaisse puisque les 25 premiers micromètres, correspondant à la profondeur de l'analyse, sont composés de 93 % de zinc et seulement 4.8 % de fer. A titre de comparaison, pour la même analyse, les fils d'acier galvanisé utilisés dans les expériences en laboratoire étaient composés de 43 % de zinc et 17 % de fer. En revanche, la présence de plomb est plutôt surprenante vu que celui-ci est censé être interdit depuis les années 1990.



	Pourcentage massique
Cl	0,9 %
Fe	4,8 %
Pb	1,3 %
Zn	93,0 %

Figure VI-9 : Photographie d'une grille d'acier galvanisé utilisée à Numbo et les pourcentages atomiques des éléments mesurés par fluorescence X

3.2. Caractérisations des dépôts

Les photographies des dépôts obtenus sont présentées en Figure VI-10. On remarque que, même à la plus faible densité de courant et après 7 jours de polarisation, l'ensemble de la grille est recouverte d'un dépôt. Le dépôt croît donc uniformément sur la surface métallique. Le dépôt semble plus épais à $-1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ qu'à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour un temps de polarisation identique de 7 jours. Les masses de dépôt formé confirment ces observations avec respectivement $53 \pm 6 \text{ g}$ et 15 g .

Si l'on compare maintenant les dépôts obtenus à la même densité de courant de $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ mais pendant 7 et 30 jours, on observe que le dépôt est beaucoup plus épais après 30 jours de polarisation que celui à 7 jours. La masse mesurée pour le dépôt obtenu après 1 mois est de

70 g, soit près de 5 fois plus lourd que le dépôt obtenu après 7 jours. Ceci confirme que le dépôt croît continuellement en volume tant que l'électrode métallique reste sous polarisation. Par ailleurs, on remarque deux lignes horizontales de dépôt plus blanchâtre sur l'électrode d'un mois (Figure VI-10(b)). Cette électrode a subi un marnage important lors d'un épisode de grande marée. Ainsi, sa partie supérieure est restée non immergée durant un certain temps. La concentration en oxygène dissous étant plus forte près de la surface de l'eau, les réactions de réductions ont été favorisées. Le dépôt s'est donc formé plus rapidement.

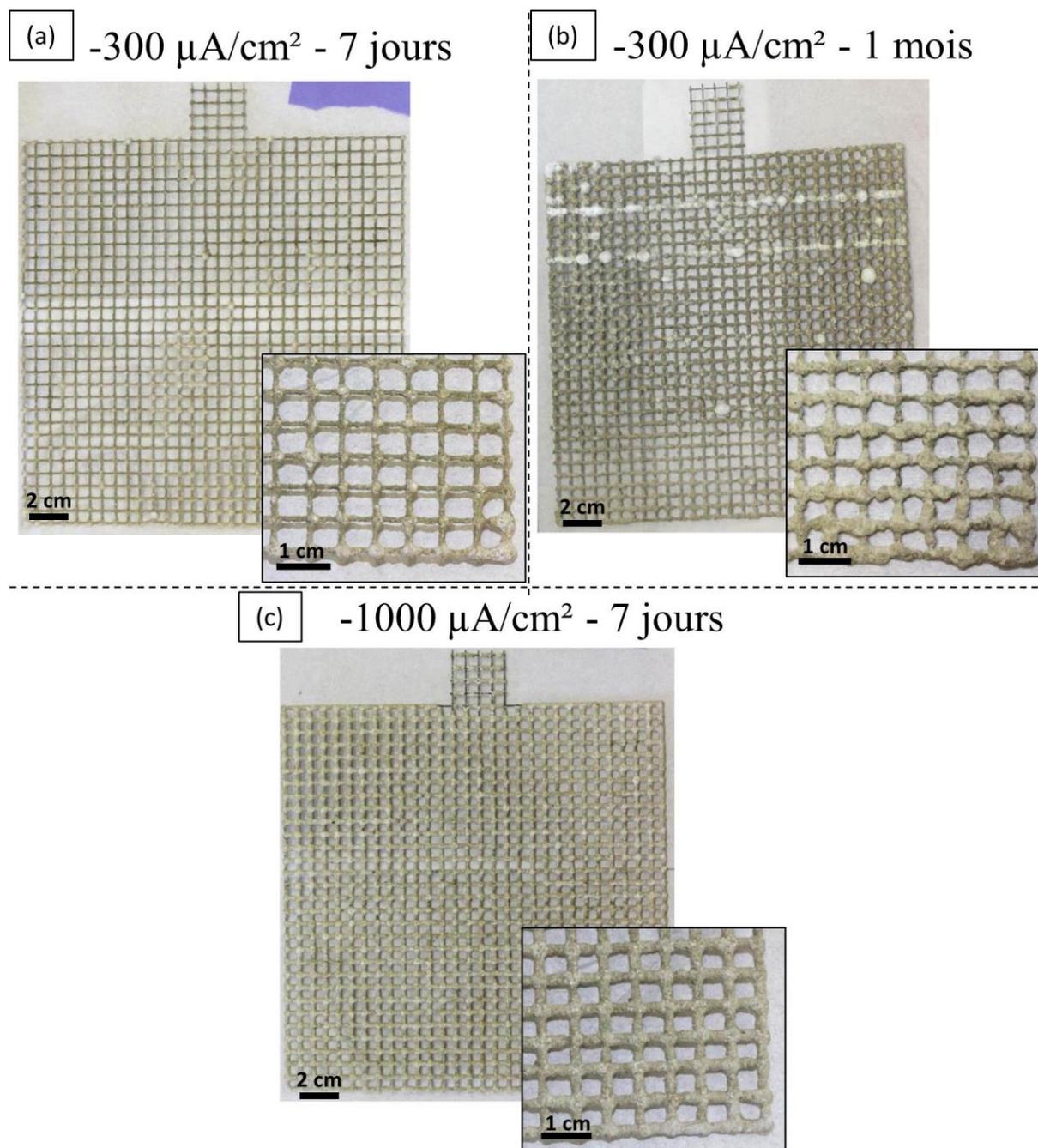


Figure VI-10 : Photographies des dépôts obtenus au laboratoire in-situ de Numbo à (a) $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 7 jours, (b) $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 1 mois et (c) $-1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 7 jours.

Les dépôts ont été par la suite broyés et analysés par diffraction des rayons X et par ICP-MS. L'analyse par DRX donne une information sur la proportion brucite/aragonite en masse du dépôt. L'analyse par ICP-MS quantifie les éléments métalliques présents dans le dépôt.

3.2.1. Analyse de l'ensemble du dépôt par diffraction des rayons X

Les spectres DRX des dépôts ont été traités par le logiciel MAUD afin de quantifier les phases présentes. Seules les phases $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et CaCO_3 sont clairement identifiées comme aux chapitres précédents (Figure VI-11). Les composés provenant des contaminants susceptibles d'être captés et piégés par le dépôt sont en quantité trop faible par rapport à la brucite et à l'aragonite pour être identifiés mais cela ne signifie pas qu'ils ne sont pas présents. On remarque la présence de calcite dans les dépôts avec un pic principal à 34.4° . Déjà observé dans le chapitre III, la calcite est identifiée dans les dépôts formés en eau de mer naturelle, alors qu'elle ne l'est pas en eau de mer artificielle. L'idée de la présence des matières organiques pouvant favoriser une forme de carbonate de calcium par rapport à une autre a été lancée mais rien ne nous permet de conclure là-dessus.

Comme attendu, la proportion en brucite est plus importante dans le dépôt obtenu à $-1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ que dans celui obtenu à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 7 jours. Nous avons vu dans le chapitre III que la densité de courant a une grande influence sur la composition du dépôt et que la formation de la brucite est favorisée pour les fortes densités de courant. La brucite est un matériau poreux, elle ne bloque donc pas la surface active de l'électrode métallique et les espèces électroactives peuvent continuer à circuler. Du fait d'une plus grande concentration en magnésium qu'en calcium dans l'eau de mer, la croissance en volume du dépôt est alors plus rapide. Le dépôt obtenu est plus épais et donc plus lourd. Ceci explique la prise de masse plus importante du dépôt formé à $-1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Néanmoins, nous nous attendions à un pourcentage en brucite encore plus important puisque nous avons obtenu un pourcentage de 65% de brucite à seulement $-400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dans le marais d'Angoulins (chapitre III). On peut supposer qu'au vu de la grande surface de l'électrode (200 cm^2) et de la grande densité de courant ($-1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, soit un courant total de 200 mA), les contre-électrodes étaient sous dimensionnées pour permettre au courant de circuler, le facteur limitant était alors probablement la surface de la contre électrode. Le pH interfacial n'est alors pas aussi élevé qu'attendu et donc serait moins favorable que prévu à la formation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Il faut noter qu'il y a peu de différence de proportion (1/3 ; 2/3) pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et CaCO_3 (aragonite et calcite) entre l'électrode polarisée 7 jours à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et celle polarisée 30 jours. En laboratoire (chapitre III), la proportion de brucite passe de 31% pour 7 jours à environ 50% pour 30 jours. La constance dans le temps de la proportion brucite/aragonite dans le dans la baie de Numbo est alors surprenante. La baie de Numbo est relativement protégée et calme. L'eau de mer est peu agitée et donc le renouvellement des espèces n'est pas rapide. Il est alors probable que le processus de dissolution de la brucite / re-précipitation en aragonite provoqué lors d'une forte agitation n'ait pas lieu ou alors dans une moindre mesure. En revanche, contrairement aux fils utilisés pour les expériences en laboratoire, les grilles sont de grande dimension. Le courant appliqué durant les premiers jours a donc tendance à circuler par le point d'entrée de l'alimentation et par les pointes et les nœuds proches du point

d'entrée, là où l'oxygène est abondant (proche de la surface). Le bas de la grille est alors partiellement polarisé. Avec le temps, les pointes et le haut de la grille se bloquent par la formation du dépôt calcomagnésien, le courant commence à passer par l'ensemble de la grille. Ainsi, les zones initialement fortement polarisées donnent lieu à la formation d'une grande quantité de brucite qui, du fait du bullage, peut se détacher de la grille. C'est vraisemblablement le cas de l'électrode polarisée avec une densité de courant de $-1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, expliquant la faible proportion relative de brucite observée. Ces mécanismes, bien que difficilement quantifiables, peuvent expliquer les différences observées entre les résultats de laboratoire sur de tout petits échantillons et les grandes grilles utilisées dans l'expérience sur le site de Numbo.

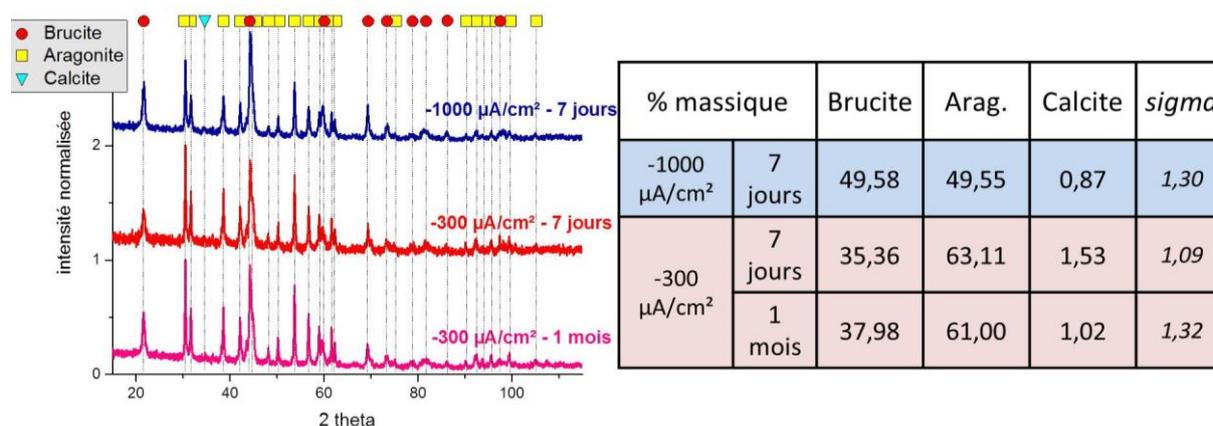


Figure VI-11 : Spectres DRX et quantification des phases brucite et aragonite des dépôts obtenus au laboratoire in-situ de Numbo à $-1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 7 jours, $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 7 jours et 1 mois (σ = facteur de qualité de la quantification par le logiciel MAUD)

3.2.2. Quantification des contaminants incorporés in situ

Considérant la grande quantité de dépôt récolté, pour chaque électrode trois prises répliquées de 20 mg ont été analysées par ICP-MS après dissolution dans l'acide nitrique. Six éléments métalliques ont été analysés : le chrome, le cuivre, le fer, le nickel, le plomb et le zinc. Ces éléments ont été choisis car d'une part, les sols ultramafiques calédoniens sont très riches en fer, nickel et chrome (Gunkel-Grillon *et al.*, 2014), et d'autre part le cuivre, le zinc et le plomb sont des métaux largement associés aux activités anthropiques. Le cuivre, sous sa forme CuO , est fortement utilisé comme peinture antisalissure pour les coques de bateaux ; le zinc est fréquemment utilisé comme anode sacrificielle pour protéger les structures marines de la corrosion, comme les coques ou les hélices des moteurs de bateaux (Creus *et al.*, 2013 ; REPOM). Enfin, le plomb a été analysé pour évaluer s'il est présent dans l'eau malgré toutes les directives mises en place pour l'interdire. Le Tableau VI-5 regroupe les moyennes et les écart-type relatifs des résultats obtenus. Ainsi, les valeurs obtenues à partir de l'analyse en mg/g sec sont présentées. A partir de ces résultats, les masses au sein de l'ensemble du dépôt ont été estimées en multipliant les valeurs en mg/g sec par la masse totale des dépôts.

Concentrations massiques des éléments métalliques présents dans les dépôts							
	Masse totale des dépôts (g)	Chrome	Cuivre	fer	Nickel	Plomb	Zinc
		<i>mg/g sec</i>					
-300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 7 jours	14,986	0,017 \pm 3%	0,011 \pm 4%	1,709 \pm 2%	0,039 \pm 1%	0,232 \pm 2%	24,080 \pm 2%
-300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 30 jours	70,744	0,021 \pm 5%	0,007 \pm 9%	2,079 \pm 4%	0,051 \pm 4%	0,067 \pm 3%	3,374 \pm 2%
-1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 7 jours	47,393	0,015 \pm 4%	0,009 \pm 29%	1,242 \pm 1%	0,105 \pm 2%	0,105 \pm 2%	13,924 \pm 1%
	59,569	0,013 \pm 4%	0,007 \pm 9%	1,337 \pm 2%	0,034 \pm 2%	0,106 \pm 6%	17,423 \pm 3%
	53,791	0,014 \pm 1%	0,007 \pm 10%	1,400 \pm 1%	0,035 \pm 4%	0,238 \pm 3%	38,379 \pm 1%
Estimation des masses en éléments métalliques incorporés dans les dépôts							
	Masse totale des dépôts (g)	Chrome	Cuivre	fer	Nickel	Plomb	Zinc
		<i>mg dans le dépôt</i>					
-300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 7 jours	14,986	0,26 \pm 4%	0,17 \pm 12%	25,62 \pm 2%	0,59 \pm 1%	3,47 \pm 2%	360,84 \pm 2%
-300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 30 jours	70,744	1,50 \pm 4%	0,48 \pm 6%	147,06 \pm 4%	3,64 \pm 4%	4,73 \pm 3%	238,67 \pm 2%
-1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 7 jours	47,393	0,69 \pm 2%	0,41 \pm 9%	58,88 \pm 1%	1,59 \pm 5%	4,99 \pm 3%	659,92 \pm 1%
	59,569	0,81 \pm 1%	0,40 \pm 9%	79,65 \pm 2%	2,02 \pm 2%	6,31 \pm 6%	1037,90 \pm 3%
	53,791	0,76 \pm 2%	0,35 \pm 12%	75,29 \pm 1%	1,88 \pm 5%	12,79 \pm 2%	2064,47 \pm 1%

Tableau VI-5: quantification ICP-MS du Cr, Cu, Fe, Ni, Pb et Zn dans les dépôts obtenus après polarisation à -300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 7 et 30 jours et à -1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 7 jours.

Les résultats montrent que les six métaux analysés ont été détectés dans tous les dépôts. Le fer, le zinc et le plomb ont des concentrations massiques très élevées (supérieures à 1mg/g pour Fe et Zn et supérieures à 0.1mg/g pour Pb). Ces trois éléments peuvent provenir de l'électrode en elle-même car leur pourcentage massique à la surface de la grille est élevée (Figure VI-9). Même s'il est possible qu'une partie provienne de l'eau de mer, il est difficile

ici de distinguer avec certitude l'origine de ces éléments. Par contre, le chrome, le cuivre et le nickel n'ont pas été détectés à la surface de la grille nue et proviennent donc de leur incorporation dans le dépôt à partir de l'eau de mer. Les concentrations massiques de nickel varient entre 0.034 et 0.105 mg/g, celles du chrome sont proches mais légèrement plus faibles entre 0.013 et 0.021 mg/g. Les concentrations massiques du cuivre sont les plus faibles et varient entre 0.007 et 0.011 mg/g.

Les valeurs des concentrations massiques du chrome, fer et nickel sont proches dans les 3 conditions expérimentales, les écarts-moyen sont d'environ 20 % (de moyenne respective $0.016 \pm 19\%$ mg/g sec ; $1.55 \pm 22\%$ mg/g sec et $0.039 \pm 19\%$ mg/g sec). En revanche, le plomb et le zinc présentent une plus grande disparité avec un écart moyen de 53% et 67%. Celle-ci n'est pas surprenante puisque ces deux éléments peuvent provenir du revêtement qui se serait décollé ou corrodé durant la polarisation comme nous avons discuté au chapitre III. La différence pourrait éventuellement provenir aussi d'une distribution de la polarisation sur toute la surface de la grille comme évoqué ci-dessus. En effet, les grilles étaient de grande taille, le courant a tendance à passer préférentiellement par les pointes et les nœuds du grillage en début d'expérience. Il s'ensuit que ces zones sont plus cathodiques que les fils métalliques entre les nœuds. On distingue clairement cet effet sur les zooms des photos des grilles après polarisation (Figure VI-9). Ainsi, nous observons une variation des ratios brucite/aragonite entre les nœuds et les mailles de la grille. Or, nous avons pu observer que le plomb était capté préférentiellement dans les zones moins cathodiques (plus faible densité de courant). Il se peut donc que cette variation de masse de plomb capté entre les grilles soit liée à des effets de pointes plus ou moins marqués entre les grilles.

Pour la même durée de polarisation, on observe des différences entre les dépôts obtenus à -300 et -1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Pour chaque élément métallique, les valeurs en mg/g sec sont supérieures pour l'électrode polarisée à -300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. En revanche, comme les dépôts obtenus à -1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ sont beaucoup plus lourds, les masses estimées dans l'ensemble des dépôts sont alors toujours plus grande dans cette condition.

Si on s'intéresse maintenant aux électrodes polarisées à -300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, on peut voir une influence du temps sur le piégeage. En effet, entre 7 et 30 jours, en considérant seulement les valeurs en mg/g sec, la masse respective par g de dépôt du chrome, du fer et du nickel augmente qu'elle diminue pour le cuivre, le plomb et le zinc (Tableau VI-5). Cet effet est également visible sur la Figure VI-12 qui représente les masses estimées dans l'ensemble des dépôts. En effet, les métaux qui se trouvaient en plus grande quantité à 30 jours (Cr, Fe, Ni) se voient augmenter d'un facteur supérieur à 5 par rapport à ceux mesurés après 7 jours. Ce phénomène correspond à la masse du dépôt qui est elle-même près de 5 fois supérieure. En ce qui concerne le cuivre et le plomb, leurs masses estimées dans l'ensemble du dépôt restent supérieures après 30 jours mais avec une variation beaucoup plus faible. Enfin, la quantité de zinc, elle, est plus importante après 7 jours qu'après 30 jours. Les incertitudes sont estimées à 10 % au vu de la grande quantité de dépôt totale par rapport à la masse prélevée pour l'analyse.

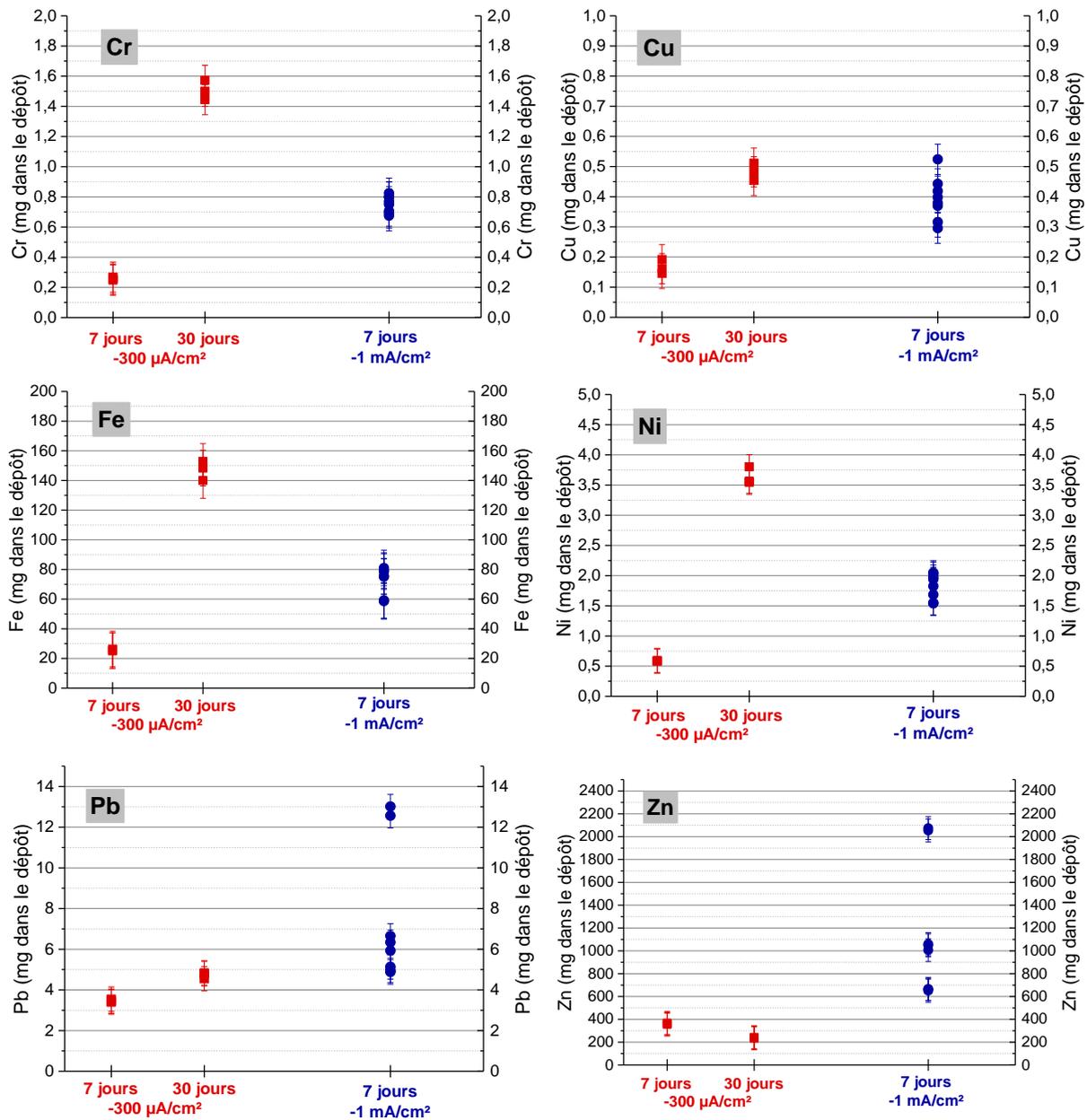


Figure VI-12 : Masses de Cr, Cu, Fe, Ni, Pb et Zn dans les dépôts (en mg) obtenus à -300 µA/cm² pendant 7 et 30 jours et à -1 mA/cm² pendant 7 jours

Le calcul des pourcentages massiques montrent que, bien que les quantités de cuivre, plomb et zinc augmentent en masse avec le temps à -300 µA/cm², leur proportion dans le dépôt diminue (Figure VI-13). En revanche, les pourcentages en fer, nickel et chrome augmentent entre 7 et 30 jours. Si on considère l'influence de la densité de courant sur 7 jours, il y a très peu de différence entre les proportions massiques des contaminants au sein des dépôts formés à -300 et -1000 µA/cm² mais celles du dépôt formé à la plus forte densité de courant sont toujours plus faibles.

Pourcentage massique	Chrome	Cuivre	Fer	Nickel	Plomb	Zinc
-300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 7 jours	$1.72 \times 10^{-3} \%$	$1.11 \times 10^{-3} \%$	$171 \times 10^{-3} \%$	$3.92 \times 10^{-3} \%$	$23.1 \times 10^{-3} \%$	$2410 \times 10^{-3} \%$
-300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 1 mois	$2.13 \times 10^{-3} \%$	$0.68 \times 10^{-3} \%$	$208 \times 10^{-3} \%$	$5.14 \times 10^{-3} \%$	$6.68 \times 10^{-3} \%$	$337 \times 10^{-3} \%$
-1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 7 jours	$1.47 \times 10^{-3} \%$	$0.75 \times 10^{-3} \%$	$140 \times 10^{-3} \%$	$3.57 \times 10^{-3} \%$	$17.9 \times 10^{-3} \%$	$2520 \times 10^{-3} \%$

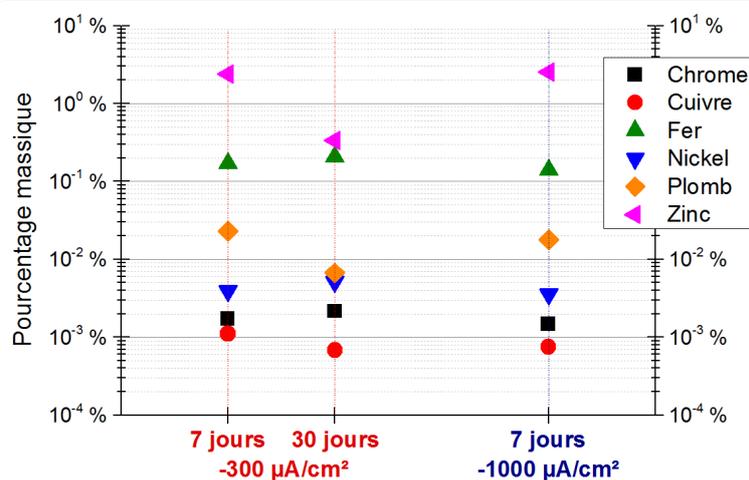


Figure VI-13 : Pourcentages massiques moyens de Cr, Cu, Fe, Ni, Pb et Zn dans les dépôts obtenus à -300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 7 et 30 jours et à -1 mA/cm^2 pendant 7 jours

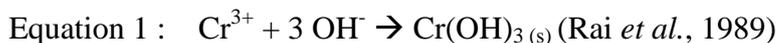
3.3. Discussions/Synthèse

Peu d'expériences ont pu être réalisées *in situ* au laboratoire déporté de Numbo mais ces premiers résultats sont très prometteurs. Après seulement 7 jours de polarisation, les grilles métalliques de 200 cm^2 étaient totalement recouvertes d'un dépôt calcomagnésien contenant des polluants métalliques piégés dans l'eau de mer naturelle.

Nous avons tout d'abord pu comparer les dépôts obtenus à deux densités de courant, -300 et -1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, pendant 7 jours. Le dépôt obtenu à la plus forte densité de courant est plus lourd (en moyenne 53 grammes) et il est composé d'environ 50% de brucite et 50% de carbonate de calcium (aragonite et calcite). A plus faible densité de courant, le dépôt obtenu est plus léger (environ 15 grammes) et sa composition est de 2/3 de carbonate de calcium et 1/3 de brucite. La brucite est favorisée lors des fortes densités de courant car, étant poreuse, elle va moins bloquer la surface de l'électrode métallique. Les réactions électrochimiques sont donc moins limitées par le réapprovisionnement des espèces. Ainsi, une forte proportion de brucite va de pair avec une prise de masse plus importante. En revanche, lorsque le dépôt est composé majoritairement de carbonate de calcium, la surface est bloquée et le dépôt croît moins rapidement. La masse de contaminant métallique incorporé dans le dépôt est plus importante à -1000 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Mais le pourcentage massique de ces contaminants est toujours légèrement plus faible que celui mesuré dans le dépôt obtenu à -300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Pour une polarisation longue durée (30 jours contre 7), le dépôt est bien sûr plus lourd avec une masse de 70 grammes contre 15 grammes, soit 5 fois plus lourd (polarisation à -300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). La composition du dépôt évolue très peu au cours du temps et avec environ 2/3 de

carbonate de calcium (aragonite + calcite) et 1/3 de brucite. Les masses de chrome, de fer et de nickel sont supérieures d'un facteur 5 après 30 jours. Ces trois éléments sont connus pour précipiter favorablement sous leurs formes hydroxydes selon les équations 1, 2 et 3 (comme confirmé pour le nickel étudié dans le chapitre IV). Le chrome et le fer auraient donc le même comportement que le nickel et s'associeraient aux ions hydroxydes formés par les réductions de l'eau et du dioxygène. Tant que l'électrode est sous polarisation, les ions hydroxydes sont formés et ces trois ions métalliques peuvent alors précipiter au sein du dépôt.



Pour le cuivre et le plomb, la masse de contaminant augmente d'un facteur inférieur à 3 entre 7 et 30 jours. Le cuivre devrait précipiter préférentiellement sous sa forme carbonatée au sein du dépôt comme le plomb selon les équations 4 et 5. La proportion d'aragonite a tendance à diminuer avec le temps de polarisation (chapitre V). Et même si cette diminution reste faible dans l'expérience *in situ* de Numbo, la concentration massique de contaminant précipitant en même temps que l'aragonite reste constante, voire diminue. La masse de contaminant, elle, augmente puisque que la quantité totale d'aragonite augmente avec le temps.



Il y a une très forte probabilité que les fortes concentrations massiques de zinc mesurées dans les dépôts soient liées à la dégradation du revêtement de l'acier galvanisé. Le zinc métallique s'oxyde, forme les ions Zn^{2+} et ces derniers précipitent sous la forme Zn(OH)_2 (Zirino et Yamamoto, 1972). A 30 jours, la masse de zinc dans le dépôt est inférieure à celle à 7 jours. Il est alors possible qu'une redissolution de Zn(OH)_2 se produise comme cela a déjà été discuté pour Mg(OH)_2 et Ni(OH)_2 . La proportion de zinc redissoute est estimée à 33%. Cette proportion, relativement importante, peut être liée à une polarisation non uniforme de la grille et donc des zones, soit trop polarisées conduisant à un décollement de la couche de galvanisation, soit à une corrosion de cette couche pour des zones faiblement polarisées (voir chapitre III). Pour remédier à cela, il faudrait trouver un moyen d'injecter le courant de manière plus homogène de façon à ce que la distribution en potentiel soit la plus homogène possible sur toute la grille.

Il est clair que les quantités mesurées dans les dépôts obtenus à Numbo sont très inférieures à celles obtenues en laboratoire avec les mêmes densités de courant et la même durée de polarisation (Tableau VI-6). En laboratoire, les masses de contaminants ajoutées dans l'eau de mer ont été volontairement élevées par rapport aux concentrations des milieux naturels. Les concentrations en nickel, en chrome et en zinc mesurées dans l'eau de mer à Numbo sont respectivement de 4.0 $\mu\text{g/L}$ soit 6.8×10^{-8} mol/L, 0.52 $\mu\text{g/L}$ soit 1.0×10^{-8} mol/L et 0.72 $\mu\text{g/L}$ soit 1.1×10^{-8} mol/L (Migon *et al.*, 2007). Au laboratoire, la concentration en Ni était 1500 fois supérieure à la concentration naturelle. Ces fortes concentrations en nickel et en plomb étaient nécessaires pour l'identification des phases minérales de nickel et plomb incorporées dans le

dépôt. Les concentrations de la baie de Numbo sont relativement faibles par rapport à celles du laboratoire mais la détection de leur présence dans le dépôt, même à court terme (7 jours) signifie que le dépôt est capable de piéger des contaminants en quantité non négligeable lorsqu'on les ramène à la masse totale du dépôt et ce même lorsque la concentration en eau de mer est très faible.

		Numbo			Laboratoire				
					Ni – Pb 1×10^{-4} mol/L			Ni _{x20} 3×10^{-4} mol/L	
		Masse dépôt (g)	Ni mg/g sec	Pb	Masse dépôt (g)	Ni mg/g sec	Pb	Masse dépôt (g)	Ni mg/g sec
-300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	7 jours	14,99	0,04	0,2	0,174	10,5	3,6	0,107	16,4
	30 jours	70,74	0,05	0,07	/	/	/	60,499	14,3

Tableau VI-6: Quantité en nickel et en plomb présent dans les dépôts obtenus à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 7 et 30 jours à Numbo et en laboratoire avec une concentration en Ni et Pb à 10^{-4} mol/L (paragraphe 2) et avec seulement Ni avec une concentration Ni_{x20} = 3×10^{-4} mol/L (chapitre IV)

Un plan d'expériences plus complet avec les densités de courant étudiées précédemment (de -150 à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) et plusieurs durées de polarisation permettrait d'optimiser l'efficacité de la méthode. Cependant, ces premières expériences *in situ* valident l'incorporation en conditions réelles des contaminants par précipitation au sein du dépôt calcomagnésien. Aussi, comme le carbonate de calcium et l'hydroxyde de magnésium, ils précipitent sous différentes formes (hydroxyde ou carbonate). Sachant que l'une est favorisée pour des fortes densités de courant et l'autre pour des courants plus faibles, il serait intéressant de connaître les variations des quantités piégées suivant les conditions afin d'optimiser à terme l'outil de remédiation. Mais, quoiqu'il en soit, ces expériences *in situ* valident la potentialité d'utiliser le dépôt calcomagnésien comme outil de remédiation.

Références

- Akamine, K. et Kashiki, I. (2004). Corrosion protection of steel by calcareous electrodeposition in seawater Part 3: Effects of dilution on deposition. *Zairyo to Kankyo*, 53, 354-357.
- Byrne, R. H. et Miller, W. L. (1985). Copper(II) carbonate complexation in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(8), 1837-1844.
- Creus, J., Sabot, R. et Refait, P. (2013). Corrosion et protection des métaux en milieu marin. *Techniques de l'Ingénieur*, 33(0), cor620.
- Gunkel-Grillon, P., Laporte-Magoni, C., Lemestre, M., et al. (2014). Toxic chromium release from nickel mining sediments in surface waters, New Caledonia. *Environmental Chemistry Letters*, 12(4), 511-516.
- Humble, R. A. (1948). Cathodic protection of steel in seawater with magnesium anodes. *Corrosion*, 4(7), 358-370.
- Kuma, K., Nishioka, J. et Matsunaga, K. (1996). Controls on iron(III) hydroxide solubility in seawater: The influence of pH and natural organic chelators. *Limnology and Oceanography*, 41(3), 396-407.
- Mattigod, S. V., Rai, D., Felmy, A. R., et al. (1997). Solubility and solubility product of crystalline Ni(OH)₂. *Journal of Solution Chemistry*, 26(4), 391-403.
- Migon, C., Ouillon, S., Mari, X., et al. (2007). Geochemical and hydrodynamic constraints on the distribution of trace metal concentrations in the lagoon of Noumea, New Caledonia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 74(4), 657-666.
- Mondet, L. (2017). *Etude de l'influence de la température de l'eau de mer sur la précipitation par voie électrochimique de dépôts calcomagnésiens dans le Pacifique*. rapport de stage master 2 sciences et génie des matériaux - Université de la La Rochelle.
- Nguyen Dang, D., Gascoin, S., Zanibellato, A., et al. (2017). Role of brucite dissolution in calcium carbonate precipitation from artificial and natural seawaters. *Crystal Growth & Design*, 17, 1502-1513.
- Pokrovsky, O. S. et Schott, J. (2004). Experimental study of brucite dissolution and precipitation in aqueous solutions: surface speciation and chemical affinity control. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(1), 31-45.
- Rai, D., Eary, L. E. et Zachara, J. M. (1989). Environmental chemistry of chromium. *The science*, 86, 15-23.
- REPOM. (s.d.). *Réseau national de surveillance de la qualité de l'eau et des sédiments des ports maritimes sur le littoral du Languedoc-Roussillon*. Languedoc-Roussillon.
- Zanibellato, A. (2016). *Synthèse et études physico-chimiques d'un agglomérat calcomagnésien formé sur acier en milieu marin : un éco-matériau pour la protection du littoral*. Thèse de l'Université de La Rochelle.
- Zirino, A. et Yamamoto, S. (1972). A pH-dependant model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium and lead in seawater. *Limnology and Oceanography*, 17(5), 661-671.

Conclusions générales & perspectives

Ce travail de thèse présente un regard nouveau sur le dépôt calcomagnésien, habituellement associé à la protection cathodique des ouvrages métalliques en milieu marin. Il est ici utilisé comme un outil pour décontaminer l'eau de mer, en piégeant, lors de sa croissance, les contaminants métalliques présents dans l'eau sous forme dissous.

Nous avons choisi d'utiliser une grille métallique en acier galvanisé en guise de substrat métallique car il présente deux avantages : être peu coûteux et être facilement disponible même dans les zones où l'approvisionnement peut être difficile. Ce substrat a été peu utilisé dans l'étude du dépôt calcomagnésien dans la littérature, la galvanisation donnant une protection contre la corrosion, il n'est pas utile de le surprotéger par protection cathodique. Il a donc fallu caractériser et comprendre la formation du dépôt calcomagnésien sur ce type d'électrode avant d'étudier son potentiel comme support pour la remédiation.

Il s'est avéré que l'étude du dépôt calcomagnésien sur acier galvanisé est complexe dans les premiers stades de la formation du dépôt. En effet, par son aspect bi-métallique (acier carbone recouvert d'une fine couche de zinc), l'électrode n'a pas le même comportement suivant les cas d'étude. Plusieurs paramètres influençant la formation du dépôt ont donc été testés et discutés (potentiel ou courant imposés, proportion acier/zinc, temps de polarisation, nature du milieu et température). Ainsi, nous avons mis en avant que, même sous protection cathodique, le revêtement de zinc de l'acier galvanisé subissait une corrosion résiduelle. Celle-ci se produisant aussi bien à faible polarisation (corrosion du zinc) qu'à forte polarisation cathodique (détérioration et détachement du revêtement suite à l'accumulation du dihydrogène résultant de la réduction de l'eau). L'électrode n'a, dans ce cas, plus une surface uniforme en zinc mais des endroits où l'acier est mis à nu. Nous avons montré, après un décapage électrochimique du revêtement en zinc afin de contrôler la proportion d'acier mis à nu, que le courant ne circule pas uniformément à travers l'électrode. L'acier est ainsi le chemin préférentiel du courant, laissant la partie zinguée se corroder sans polarisation cathodique. Après seulement un mois de polarisation, les masses et les compositions des dépôts calcomagnésiens obtenus sur acier galvanisé et sur acier brut dans les mêmes conditions (densités de courant imposées, eau de mer, hydrodynamique) sont similaires. Ce qui montre que le zinc semble avoir totalement disparu de l'électrode. Il s'avère donc que l'électrode va se comporter comme du zinc dans les premiers instants (environ 15 jours), pour ensuite avoir un comportement proche de l'acier.

Egalement, nous avons montré que pour former un dépôt calcomagnésien en volume sur acier galvanisé, une densité de courant minimum de $-150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ été nécessaire. En dessous de cette valeur, le potentiel de l'électrode reste à son potentiel de corrosion même après 1 mois de polarisation. Déjà étudié par le passé, nous avons confirmé le rôle important de l'hydrodynamisme lors de la formation du dépôt. En effet, la composition de celui-ci est très différente avec et sans agitation, la phase CaCO_3 , étant dans notre étude, 5 fois supérieure avec agitation (environ 65% avec agitation, 12% sans agitation). L'agitation va en effet

réduire la couche de diffusion de l'électrode, apporter de l'oxygène au métal et éjecter plus rapidement les ions OH^- produits par les réaction de réduction de l'eau et du dioxygène dissous. Ces actions vont favoriser la formation du carbonate de calcium au détriment de la brucite. Le dernier paramètre évalué est l'influence de la température sur la formation du dépôt calcomagnésien. Souvent étudié dans la littérature pour des températures inférieures à 30°C , nous avons cherché à comprendre le comportement du dépôt pour des températures entre 30° et 60°C . Bien que, d'après la littérature, entre 0 et 30°C , la brucite semble favorisée lorsque la température augmente, nous avons observé que l'aragonite devient majoritaire entre 30° et 60°C et augmente avec la température. Nous avons également observé que l'aspect du dépôt était différent selon la température. En effet, elle semble favoriser la croissance du dépôt sous forme de "tubulures". Ces tubes sont composés de brucite recouvert d'aragonite. Il semblerait que des germes d'aragonite se développent autour des bulles de dihydrogène et remonte en même temps que la bulle tente de s'échapper. On a donc un tube qui se forme jusqu'à ce que le dépôt finisse par boucher la sortie ou que la bulle s'échappe. Aussi, il se peut que la tubulure de brucite se dissout partiellement sur sa partie externe en contact avec l'eau de mer, permettant à l'aragonite de se former et renforçant ainsi sa rigidité.

Après avoir pris connaissance du comportement du dépôt calcomagnésien sur acier galvanisé, nous avons cherché à l'utiliser comme outil pour décontaminer l'eau de mer. En effet, si le calcium et le magnésium présents naturellement sous forme ionique dans l'eau de mer précipitent pour former le dépôt, les éléments métalliques contaminants l'eau devraient également précipiter. Afin d'appréhender les capacités de la méthode, les solutions d'eau de mer artificielle ont d'abord été dopées avec du nickel et du plomb, d'abord séparément, puis ensemble. Les concentrations ajoutées des contaminants ont été calculées à partir de la concentration limite de première précipitation dans l'eau de mer que l'on a multipliée par les facteurs 20, 50 et 100. On s'est aperçu que les deux contaminants étaient bien intégrés dans le dépôt mais ils se comportaient différemment selon les densités de courant imposées. Le nickel précipite sous sa forme hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$, comme le $\text{Mg}(\text{OH})_2$, il est favorisé lors des fortes densités de courant. Au contraire, le plomb semble précipiter sous sa forme carbonatée PbCO_3 ou sa forme carbonaté hydraté $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, comme le CaCO_3 , il précipite préférentiellement à des densités de courant plus faible. Il va donc y avoir compétition lors de la précipitation du dépôt entre le magnésium et le nickel et entre le calcium et le plomb. On peut donc être confronté à ce qu'un composé prenne la place d'un autre lors des fortes concentrations ou alors, qu'un atome se substitue à un autre dans une structure cristalline connue pour les faibles concentrations. Les solutions d'eau de mer étant saturées même pour notre facteur 20, les sels non dissous servent en fait de réservoir afin d'avoir toujours la même concentration en ions métalliques en solution. Seulement, nous avons montré que plus la concentration en sel métallique est grande en solution, et plus on mesurait une quantité importante de contaminant dans le dépôt. Il se peut donc que des grains des sels précipitent et/ou s'incorporent dans le dépôt pendant sa croissance. Enfin, le paramètre temps a été évalué. Bien que pour les deux contaminants, leur concentration dans le dépôt augmente lorsque les polarisations sont plus longues, leurs variations semblent se stabiliser au bout d'un certain temps.

La littérature indique que la brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) se dissout au cours du temps au contact de l'eau de mer, de pH moins basique que celui de l'interface métal/solution sous polarisation. Le nickel précipitant lui aussi sous sa forme hydroxyde ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), devrait se comporter de la même manière. Deux expériences de 14 jours avec changement des conditions après 7 jours ont été menées afin de vérifier ce phénomène composées. La première période, identique pour les deux expériences, consistait à une polarisation à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ d'une électrode en acier galvanisé dans une eau de mer artificielle dopée en nickel pendant 7 jours. Le dépôt calcomagnésien+ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ obtenu a été ensuite plongé dans une eau de mer artificielle propre de tout contaminant pendant 7 jours sous polarisation à $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour la première expérience et sans polarisation pour la deuxième. Nous avons montré que lorsque la polarisation est continue, la quantité de nickel varie très peu au sein du dépôt, restant dans la barre d'erreur de 10% que l'on a estimée. En revanche, lorsque la polarisation est arrêtée, la quantité de nickel diminue. Ceci confirme la dissolution progressive de la phase $\text{Ni}(\text{OH})_2$ lorsqu'elle est en contact de l'eau de mer à $\text{pH}=8.2$ au même titre que la brucite. En revanche, cette diminution n'est pas brutale. La dissolution des phases hydroxydes va libérer des ions OH^- à leurs interfaces avec l'eau de mer et ainsi augmenter le pH local rendant l'environnement propice à la formation de l'aragonite, comme l'a démontré Zanibellato (Zanibellato, 2016). L'aragonite formant une croûte sur la partie externe du dépôt devrait ainsi encapsuler les zones riches en nickel et donc limiter son relargage.

Pour conclure cette thèse, un dispositif *in-situ* a été installé dans une zone industrielle et des expériences ont pu être menées en condition réelle. Bien que des incidents météorologiques aient écourtés le plan d'expérience prévu, des dépôts ont pu être obtenus sous $-300 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 7 et 30 jours et sous $-1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 7 jours. Le premier résultat est que nous avons pu mesurer, pour les trois expériences, du chrome, du cuivre, du fer, du nickel, du plomb et du zinc présents et donc piégés au sein des dépôts. Ensuite, nous avons pu avoir une première estimation de l'influence de la densité de courant et celle du temps. La densité de courant va avoir une influence sur la composition globale du dépôt, les fortes densités de courant vont favoriser la précipitation des phases hydroxydes, alors que les plus faibles vont favoriser les phases carbonatés. Les contaminants mesurés ne se comportent pas de la même manière avec le temps, certains variant plus que d'autres. En comparant avec les études menées sur nickel et plomb, on a pu évaluer sous quelle forme les contaminants ont précipité au sein du dépôt. Bien qu'avec ces expériences trop peu nombreuses nous ne pouvons pas conclure de nos résultats, les quantités des contaminants mesurées par dissolution des dépôts sont non négligeables puisque pour 100 grammes de dépôt, on mesure environ 1 milligramme de Cr et de Cu, 4 milligrammes de Ni et plus d'une dizaine de milligrammes de Pb. Pour le fer, la quantité est plus importante et correspond à environ 150 mg pour 100g de dépôt. La quantité de zinc mesuré dans le dépôt est très grande et correspond à un pourcentage massique de 2%. Le revêtement de zinc se dégradant au cours du temps, il y a de forte chance que le zinc (tout comme le Pb) provienne de la galvanisation de notre métal et non d'une contamination de l'eau de mer. Ces résultats sont très prometteurs. Cependant, des analyses complémentaires sont nécessaires afin d'identifier les phases qui ont précipitées par μ -spectroscopie Raman par exemple. Egalement, un plan d'expérience comportant plus de

densités de courant et différents temps de polarisation doit être réalisé afin de pouvoir conclure sur l'efficacité et les conditions optimales de la méthode.

Ces travaux de thèse ont donc permis, outre le fait de comprendre le comportement du dépôt calcomagnésien sur acier galvanisé, d'estimer les capacités de la croissance du dépôt calcomagnésien en volume pour piéger des contaminants métalliques présents sous forme ionique dans l'eau de mer. En revanche, plusieurs phénomènes restent à approfondir. Tout d'abord, le relarguage des contaminants après précipitation au sein du dépôt doit être étudié plus précisément. Seul le relarguage du nickel sur des temps courts a été évalué dans le cadre de cette thèse. Il serait intéressant d'estimer la perte de chaque contaminant en cas de rupture de polarisation afin d'avoir une idée du vrai pourcentage capté. De plus, la forme sous laquelle le plomb précipite au sein du dépôt calcomagnésien n'a pas été identifiée clairement. Sa faible teneur par rapport à la brucite et à l'aragonite ne rendant pas les choses aisées pour sa caractérisation. Un plus grand nombre d'analyse par μ -spectrométrie Raman multiplierait les chances d'obtenir un spectre caractéristique d'un des composés du plomb. Egalement, pour vérifier si un composé mixte $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Pb}_x(\text{CO}_3)$ se forme, des analyses par microscopie électronique à transmission pourraient répondre à cette question.

Il serait intéressant de réaliser des essais en eau douce puisque les rivières subissent également des pollutions en élément métallique. Les concentrations en espèces ioniques sont très faibles en eau douce comparées à celles de l'eau de mer (figure 1). Par exemple, les concentrations en ions calcium et magnésium sont en moyenne de l'ordre de 1×10^{-4} mol/L en eau douce alors qu'elles sont de 1×10^{-2} mol/L en eau de mer. On peut s'attendre à ce que les temps de polarisation soient plus longs pour obtenir une épaisseur de dépôt significative. S'il s'avère que la technique fonctionne, on pourrait imaginer effectuer des expériences en sorti d'usine, par exemple dans les bassins de rétention des usines métallurgiques afin d'exploiter, à long terme, la méthode industriellement.

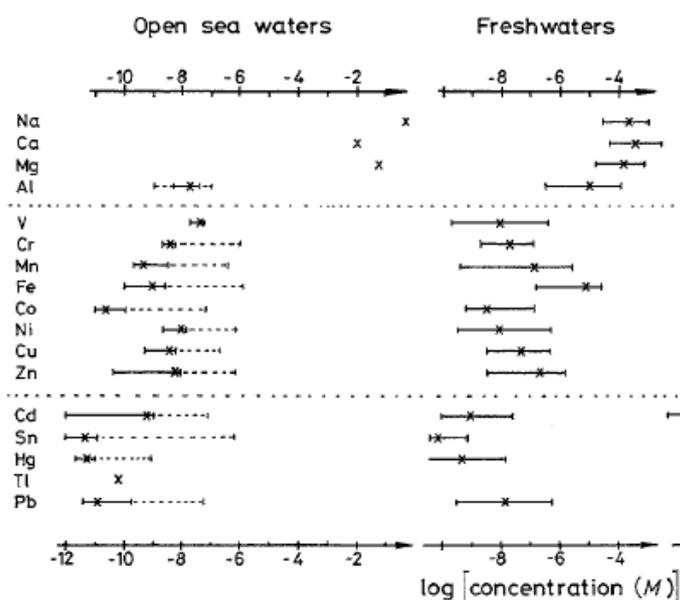


Figure 1 : concentrations totales de différents composés inorganiques en eau de mer et en eau douce (Buffle, 1990)

Egalement, dans le même principe que Géocorail® utilise le sable et les coquillages pour former un béton (Benaïssa *et al.*, 2015), on peut imaginer former un dépôt calcomagnésien en présence de sédiments. Les sédiments constituant un milieu propice à l'accumulation des contaminants (Akcil *et al.*, 2015), ils sont, dans la plupart des cas, draguer régulièrement ce qui implique des coûts très élevés. Par exemple, il est estimé que la gestion des sédiments aux Etats Unis a coûté 16000 milliards de dollars en 2010 (Marine, 1997). On peut imaginer des bassins de traitement de sédiments pollués contenant des grilles métalliques sous polarisation. Comme on a pu voir dans les cas du nickel et du plomb, présents sous forme chlorure dans l'eau de mer, se retrouver piéger dans le dépôt, on peut imaginer que les équilibres chimiques des espèces contaminantes soient également modifiées et ainsi, soient attirées et piéger lors de la formation du dépôt calcomagnésien. Un post-traitement de recyclage des éléments contaminants est également envisageable puisqu'il suffit de dissoudre dans une solution légèrement acidifiée le dépôt formé.

Références

- Akcil, A., Erust, C., Ozdemiroglu, S., et al. (2015). A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: Metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. *Journal of Cleaner Production*, 86, 24-26.
- Benaïssa, B., Verjat, N., Jeannin, M., et al. (2015). Géocorail® pour la protection contre l'érosion et l'affouillement aux pieds des ouvrages maritimes. Dans *Coastal and maritime Mediterranean Conference*.
- Buffle, J. (1990). *complexation reactions in aquatic systems - An analytical approach* (Simon & Sc). England : Ellis Horwood Limited.
- Marine, C. on C. M. S. (1997). *Contaminated Sediments in Ports and Waterways* (NATIONAL A). : Committee on Contaminated Marine Sediments Marine.
- Zanibellato, A. (2016). *Synthèse et études physico-chimiques d'un agglomérat calcomagnésien formé sur acier en milieu marin : un éco-matériau pour la protection du littoral*. Thèse de l'Université de La Rochelle.

Annexe : Le décapage électrochimique

La technique de décapage choisie est un décapage électrochimique, basée sur un montage à trois électrodes. Le bain électrolytique est une solution très diluée d'un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et de heptamolybdate d'ammonium (ions conducteurs), leurs concentrations sont inférieures à 5% _{massique} (Le Guevel *et al.*, 2016 ; Power *et al.*, 2015). Cette méthode consiste à appliquer un potentiel fixe pour lequel, dans ce bain, le zinc est actif (domaine d'oxydation) mais inactif pour l'acier (domaine de réduction). Tout d'abord, des courbes de polarisation ont été réalisées avec une électrode en acier galvanisé (courbe rouge - Figure 1) et avec une électrode acier galvanisé polie manuellement afin d'enlever un maximum du revêtement de zinc pour laisser l'acier à nu (courbe bleue - Figure 1). On observe grâce à ces courbes que l'acier galvanisé s'oxyde dans ce bain électrolytique pour des potentiels supérieurs à -0.77 V/ECS, alors que l'acier s'oxyde pour des potentiels supérieurs à -0.34 V/ECS. Le potentiel à appliquer pour oxyder le zinc tout en protégeant l'acier doit se situer entre ces deux potentiels ($-0.77 \text{ V/ECS} < E_{\text{décapage}} < -0.34 \text{ V/ECS}$). Après plusieurs tests (non montrés ici), il s'est avéré que le potentiel le plus adapté pour avoir un décapage uniforme est de -0.35 V/ECS. Après quelques minutes de polarisation à ce potentiel de décapage de -0.35 V/ECS, une courbe de polarisation a été réalisée. Celle-ci se superpose à celle de l'acier confirmant le bon décapage du zinc (courbe verte - Figure 1).

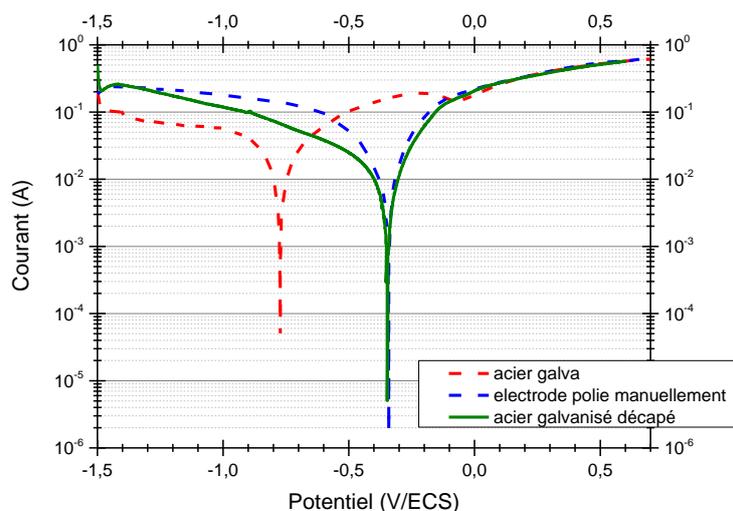


Figure 1 : Courbes de polarisation à 20 mV/s d'une électrode en acier galvanisé (en rouge) et d'une électrode d'acier galvanisé grattée manuellement afin de laisser l'acier à nu (en bleu) dans un bain d'acide très dilué

Les surfaces de zinc à décaper vont de 4% à 100% de la surface totale, laissant par conséquent entre 4 et 100% d'acier à nu. Au potentiel imposé (-0.35V/ECS) on observe une décroissance linéaire et continue de la réponse en courant jusqu'à se stabiliser aux alentours de 0, le zinc ne réagit plus. Le décapage est terminé lorsque la réponse en courant est nulle. Plus la surface à décaper est grande, plus la surface active est importante et donc plus la réponse en courant est grande (Figure 2(a)). Au-dessus de 60% de surface décapée, le courant au départ est limité à environ 370 mA, peut-être par la réaction cathodique sur la contre électrode. Cependant, lors des grandes surfaces à décaper, le courant étant limité, il faudra plus de temps pour tout dissoudre. L'intégrale sous la courbe $Q=I.t$ doit être proportionnelle à la surface décapée. La

Figure 2(b) représente l'intégrale sous chaque courbe en fonction des surfaces décapées. On s'aperçoit que celles-ci sont quasi proportionnelles. Les différences doivent être liées à l'inhomogénéité de l'épaisseur, à la géométrie et à la dissolution non homogène du zinc par rapport au positionnement de la contre électrode. Par conséquent, plus la surface à décapier est grande, plus il y a d'hétérogénéités et plus le temps sera long pour que le courant atteigne zéro. Pour décapier entièrement le zinc d'une électrode en acier galvanisé, il faut attendre près de 2,5 minutes alors qu'il faut moins d'une minute pour enlever jusqu'à 40% de notre revêtement.

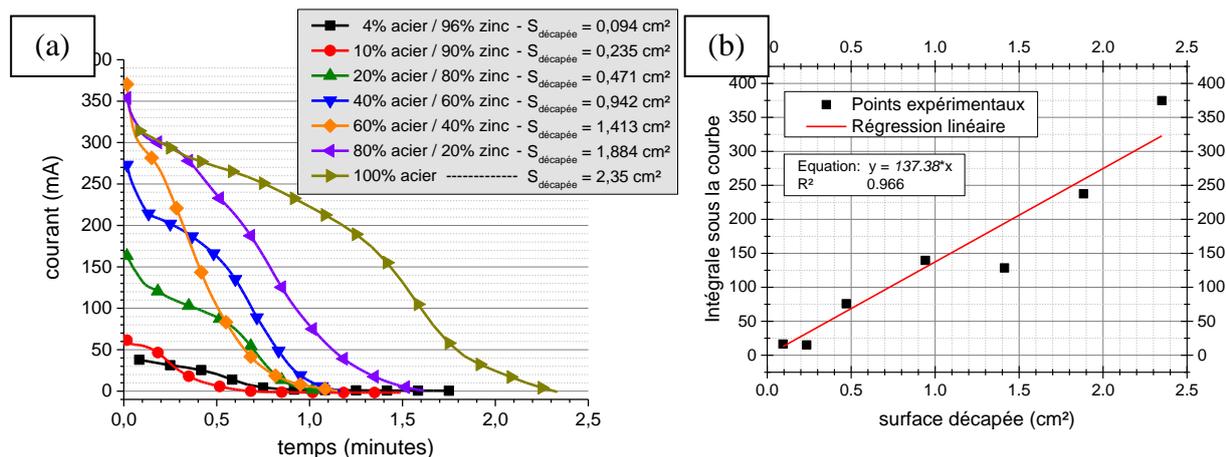


Figure 2 : courbes chronoampérométriques obtenues pour un potentiel de -0.35 V/ECS lors des différents décapages + représentation graphique de l'intégrale sous les courbes en fonction de la surface décapée

Sur les photographies de la Figure 3, on différencie les deux métaux par leur aspect. En effet, le zinc a une apparence beaucoup plus brillante que l'acier.

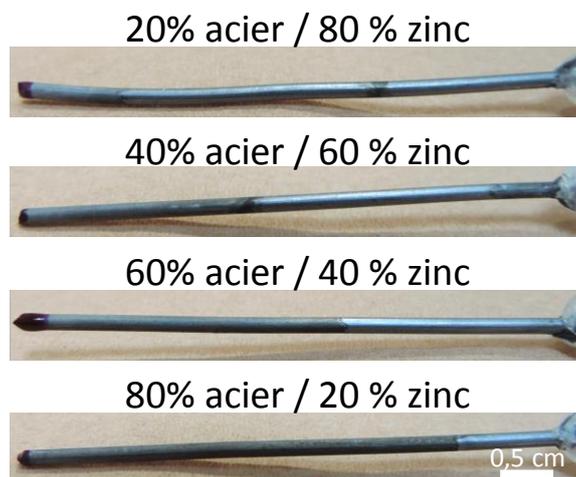


Figure 3 : Photographies des électrodes décapées

Références

Le Guevel, Y., Grégoire, B., Bouchaud, B., et al. (2016). Influence of the oxide scale features on the electrochemical descaling and stripping of aluminide coatings. *Surface and Coatings Technology*, 292, 1-10.

Power, B., Pedraza Diaz, F. et Bouchaud, B. (2015). Electrolytic stripping. EP2679705 B1.

Résumé

Ce travail de recherche a pour objectif de détourner le processus bien connu de protection cathodique des structures métalliques maritimes contre la corrosion, pour en faire un outil efficace de décontamination des métaux polluant l'eau de mer. En effet, une des conséquence de cette protection est qu'elle conduit à la formation, sur le métal, d'un dépôt calcomagnésien, composé d'un mélange de brucite $Mg(OH)_2$ et d'aragonite $CaCO_3$, par précipitation des ions calcium et magnésium de l'eau de mer. L'idée est donc d'essayer de piéger dans ce dépôt des espèces métalliques polluantes.

Dans un premier temps nous avons étudié la croissance du dépôt sur acier galvanisé en fonction du courant imposé et des paramètres physico-chimiques de l'eau. Si les variations du courant permettent de moduler la composition du dépôt (brucite/aragonite), l'agitation de l'eau et le temps de synthèse favorisent l'aragonite, et des températures élevées modifient les caractéristiques de la surface du dépôt. Par la suite, la capacité du dépôt à piéger pendant sa croissance du nickel et du plomb dissous dans l'eau a été étudiée en eau de mer synthétique. On démontre que l'efficacité du piégeage va dépendre du courant appliqué et que le nickel est piégé sous la forme $Ni(OH)_2$, au contraire du plomb qui semble précipiter sous sa forme de carbonate. Ce piégeage semble rester partiellement pérenne, même en cas de rupture de la polarisation du métal. Finalement, des tests en milieu naturel dans une zone industrielle on permit de démontrer la pertinence de notre étude puisque en plus du Ni et du Pb, d'autres éléments tels Cr, Cu et Fe ont été piégés.

Mots clés : électrochimie, chimie de l'environnement, eau de mer, dépôt calcomagnésien, contaminants métalliques, nickel, plomb, dépollution

Abstract

The objective of this work is to divert the well-known cathodic protection process used to prevent metal structures against marine from corrosion, in order to develop an efficient tool for metal remediation in seawater. One of the consequences of this kind of protection is the formation of the calcareous deposit on the surface of the metal. The deposit is composed of a mixture of brucite $Mg(OH)_2$ et aragonite $CaCO_3$ and is formed by the precipitation of calcium and magnesium ions in seawater. The idea is to trap metallic pollutant in the calcareous deposit.

First, the growth of the deposit has been studied on galvanized iron wires as a function of the impressed current and physical and chemical properties of the seawater. We found that variable values of the impressed current allow to control the proportion brucite/aragonite in the deposit. Increasing experiments duration and high water stirring speed favors the aragonite, and high temperatures modify the surface properties of the calcareous deposit.

In the second part the nickel and lead trapping capacity of the deposit is studied in artificial seawater. We have demonstrated that the method works, and its efficiency depends on the impressed current. Material characterizations show that both of the metal are trapped inside the deposit, with $Ni(OH)_2$ structure for the nickel and $PbCO_3$ for the lead. Most of the metals trapped stay in the deposit even if the electrode polarisation is broken. At last, preliminary experiments lead in an industrial marine area where not only Ni and Pb were trapped but also Cr, Cu and Fe demonstrate the relevance of our study.

Keywords : electrochemistry, environmental chemistry, seawater, calcareous deposit, metallic contaminants, nickel, lead, remediation